



Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Joonas Kahiluoto

Kenttäkäyttöisen veden sameuden mittauksen automatisointi jatkuvatoimisella mittaustuloksen laadunvarmistustekniikalla

Kemian, bio- ja materiaalitekniikan maisteriohjelma
Pääaine: Prosessitekniikka

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin tutkintoa varten Espoossa 15.9.2017.

Valvoja
Ohjaaja

Professori Sirkka-Liisa Jämsä-Jounela
Filosofian tohtori, dosentti Teemu Näykki

Tekijä Joonas Kahiluoto

Työn nimi Kenttäkäyttöisen veden sameuden mittauksen automatisointi jatkuvatoimisella mittaustuloksen laadunvarmistustekniikalla

Laitos Kemian tekniikan ja metallurgian laitos

Pääaine Prosessitekniikka

Työn valvoja Sirkka-Liisa Jämsä-Jounela

Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t) Teemu Näykki

Päivämäärä 15.9.2017

Sivumäärä 69+15

Kieli Suomi

Tiivistelmä

Tarve ympäristön tilan seurannalle ja luotettavan tiedon tuottamiselle nousee muuttuvassa maailmassa entistä tärkeämpään asemaan. Teknologian kehittymisen myötä uudet ajallisesti ja alueellisesti kattavammat seurantamenetelmät yleistyvät, mutta riittämätön tieto uusien menetelmien luotettavuudesta hidastaa niiden käyttöönottoa.

Tässä työssä kehitettiin konsepti jatkuvatoimisten mittausten luotettavaan suorittamiseen. Konseptia testattiin suunnittelemalla ja rakentamalla automaattinen veden sameuden mittausasema ja soveltamalla Nordtestin teknistä raporttia 537 mittausepävarmuuden reaaliaikaiseen arviointiin aseman mittaustuloksista. Kehitettyä konseptia voidaan käyttää veden sameuden lisäksi muidenkin jatkuvatoimisten mittausten automaattiseen laadunvarmistukseen saatavilla olevien standardien ja mittalaitteiden asettamisessa rajoissa.

Rakennetulla mittalaitteistolla suoritettiin validointi- ja käyttökokeita, joiden perusteella voitiin todeta mittausjärjestelmän toimivan luotettavasti. Kokeiden tuloksista huomattiin, että standardiliuosten (formatsiini) sekoituksessa ja stabiiliudessa on ongelmia. Standardiliuosten stabiiliutta testattiin erikseen laboratorio-olosuhteissa ja se todettiin käyttötarkoituksen kannalta riittäväksi. Standardiliuosten mittauksissa esiintyneistä ongelmista johtuen mittalaitteiden oikeellisuutta ja mittausepävarmuutta ei saatu määritettyä totuudenmukaisesti ja arvioidut mittausepävarmuudet ovat todellista suurempia. Arvioidut mittausepävarmuudet ylittävät ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle asetetut laatusuosituksiset, mutta havaittujen ongelmien korjaaminen todennäköisesti laskisi epävarmuuden vaaditulle tasolle.

Mittalaitteiden tuloksia verrattiin samaan aikaan ja samasta paikasta otettuihin laboratorionäytteisiin ja tulosten välille oli löydettävissä vahva lineaarinen korrelaatio. Optosevenin mittalaitteen tulokset eivät poikenneet tilastollisesti merkitsevästi laboratoriotuloksista. ABBn mittalaitteen tulokset sen sijaan poikkesivat tilastollisesti merkitsevästi laboratoriotuloksista.

Työ jatkuu ohjausjärjestelmän (SYKE Cloud) ja mittausepävarmuuslaskennan (Auto MUKit) yhdistämisellä ja standardiliuosten sekoituksen kehittämisellä.

Avainsanat Mittausepävarmuus, ympäristömittaus, automaatio, veden sameus, formatsiini

Author Joonas Kahiluoto

Title of thesis Automating continuous turbidity field measurements with continuous measurement uncertainty estimation

Department Department of Chemical and Metallurgical Engineering

Major Chemical and Process Engineering

Thesis supervisor Sirkka-Liisa Jämsä-Jounela

Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s) Teemu Näykki

Date 15.9.2017**Number of pages** 69+15**Language** Finnish

Abstract

The need for environmental monitoring and producing reliable information is more and more valuable in the everchanging world. Due to technological advancements, new technologies with better spatial and temporal resolutions are emerging, but insufficient knowledge about the reliability of these technologies hinders their wider adaptation.

In this thesis, a concept for reliable continuous field measurements was developed. The concept was then tested by designing and building an automated water turbidity measurement station and applying Nordtest TR537 for measurement uncertainty calculations from previous measurement results. The developed concept can be used for automated quality control in other continuous measurements as well in the boundaries set by available measurement devices and standard solutions.

Validation and utilization experiments were conducted in which the measurement station performed reliably. From the experimental results, it was evident that there are problems in the mixing and stability of the formazin standard solutions. The stability of the standard solutions was investigated in a separate experiment and the stability appeared to be satisfactory in laboratory conditions. Because of the problems in the standard solutions the bias and measurement uncertainty of the measurement devices was not accurately determined and the estimates presented are higher than they should be. The estimated measurement uncertainties are higher than what is recommended for the information in environmental monitoring databases, but addressing the known issues would probably lower the uncertainties to meet the criteria.

Results from the measurement devices were compared with laboratory results from samples taken from the same place at the same time and a strong linear correlation was found between the results. The results from Optosevens turbidimeter did not differ statistically significantly from the laboratory results. The difference between results from ABBs turbidimeter and laboratory results was statistically significant.

The work will continue with combining the control system (SYKE Cloud) and measurement uncertainty calculation software (AutoMUKit) and mixing studies.

Keywords Measurement uncertainty, Environmental monitoring, automation, turbidity, formazin

Alkusanat

Työ tehtiin Suomen Ympäristökeskukselle vuonna 2017. Työn ohjaajana toimi dosentti Teemu Näykki ja valvojana Aalto-yliopiston professori Sirkka-Liisa Jämsä-Jounela.

Syy tähän tutkimukseen oli tarve kehittää ympäristön tilan seuranta parantamalla jatkuvatoimisten mittausten luotettavuutta ja sitä kautta tuoda jatkuvatoimisilla mittalaitteilla tuotettu tieto paremmin päätöksenteon piiriin.

Haluaisin kiittää kaikkia työssä mukana olleita sekä niitä, jotka tekivät tämän työn mahdolliseksi. Erityisesti haluan kiittää Jukka Hirvosta yhteistyöstä SYKE Cloudin parissa, Kenneth Arandiaa avusta sameuden laboratoriomittauksissa ja stabiiliuskokeissa, Pekka Rautiaa käytännön avusta ja Lari Kaukosta pohjatiedoista sekä Teemu Näykkiä ja Sirkka-Liisa Jämsä-Jounelaa tuesta ja hyvistä kommentteista matkan varrella.

Espoo 4.9.2017

Joonas Kahiluoto

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	
Abstract	
Alkusanat	
Sisällysluettelo	5
Merkinnät.....	5
Lyhenteet	5
1 Johdanto	1
1.1 Laadunvarmistus tiedon tuotannossa	3
1.2 Työn tarkoitus ja rajausta	4
Kirjallisuusosa	6
2 Sameuden ja mittausepävarmuuden määritelmät	6
3 Sameusmittaus laboratoriossa.....	7
3.1 Mittausepävarmuus laboratoriossa.....	10
4 Jatkuvatoiminen sameusmittaus	12
4.1 Automaattisen mittausjärjestelmän rakenne	12
4.2 Automaatio toisen sukupolven mittausasemassa	14
4.3 Kalibrointi	16
4.3.1 Laboratorio- ja tehdaskalibrointi	17
4.3.2 Automaattisen mittausaseman paikalliskalibrointi	18
4.4 Datanhallinta ja tiedonsiirto	19
4.5 Datan automaattinen laadunvalvonta ja hälytykset.....	19
4.6 Mittausepävarmuus online mittauksissa	20
5 Muita sameuden mittausmenetelmiä	24
5.1 Kaukokartoitus ja mallinnus	24
5.2 Kansalaishavainnointi	26
5.3 Vaihtoehtoisia mittausalustoja	27
6 Toimintamallin soveltuvuus muihin jatkuvatoimisiin mittauksiin	28
7 Ympäristön seurannan kokonaiskuva tulevaisuudessa	28
Soveltava osa	31
8 Järjestelmän suunnittelu.....	31
8.1 Järjestelmän rakenne	32
8.2 Automaation ja tiedonsiirron suunnittelu.....	34

9	Mittalaitteiston rakentaminen ja testaus	36
9.1	Laitteiston rakentaminen	36
9.2	Laitteiston testaus	38
10	Tutkimusmenetelmät	39
11	Tulokset	41
11.1	Validointikokeet	42
11.1.1	Toteamis- ja määritysraja.....	45
11.1.2	Täsmällisyys, oikeellisuus ja mittausepävarmuus	45
11.2	Käyttökoe	48
11.3	Standardiliuosten stabiiliuskoe	51
12	Tulosten tarkastelu	51
13	Yhteenveto ja jatkotutkimusehdotukset.....	58
	Lähdeluettelo	60
	Liiteluettelo	70
	Liitteet	

Merkinnät

D_{rms}	Erotusten neliöllinen keskiarvo
U	Laajennettu epävarmuus
b	harha (bias), joka arvioidaan mitatun arvon keskiarvon ja hyväksytyn vertailuarvon erotuksena
b_{rms}	Saantokokeiden poikkeamien perusteella laskettu yksittäisten harhan arvojen neliöllinen keskiarvo
k	Kattavuuskerroin
s_b	Vertailuaineen mitattujen arvojen keskihajonta
s_R	Laboratorioiden välinen toistettavuus
s_r	Uusittavuuden keskihajonta rinnakkaismittauksista
s_{Rw}	Laboratorion toistettavuus keskihajonta standardimittauksista
u_{Rw}	Laboratorion sisäiseen uusittavuuteen liittyvä standardiepävarmuuden tekijä
u_{add}	Lisätyn analyytin pitoisuuteen liittyvä standardiepävarmuus
u_b	Menetelmästä ja laboratoriosta johtuvaan harhaan liittyvä standardiepävarmuustekijä
u_c	Yhdistetty standardiepävarmuus
$u_{Rw, \text{bat}}$	Erien välisestä vaihtelusta johtuva standardiepävarmuustekijä
$u_{r, \text{range}}$	Vaihteluvälikortista saatu standardiepävarmuuden tekijä (saatu toistettavuusolosuhteissa)
u_{cref}	Vertailuarvon standardiepävarmuus
$u_{Rw, \text{stand}}$	Laadunvarmistusnäytteenä käytetyn standardiliuoksen tuloksiin liittyvä standardiepävarmuus-tekijä

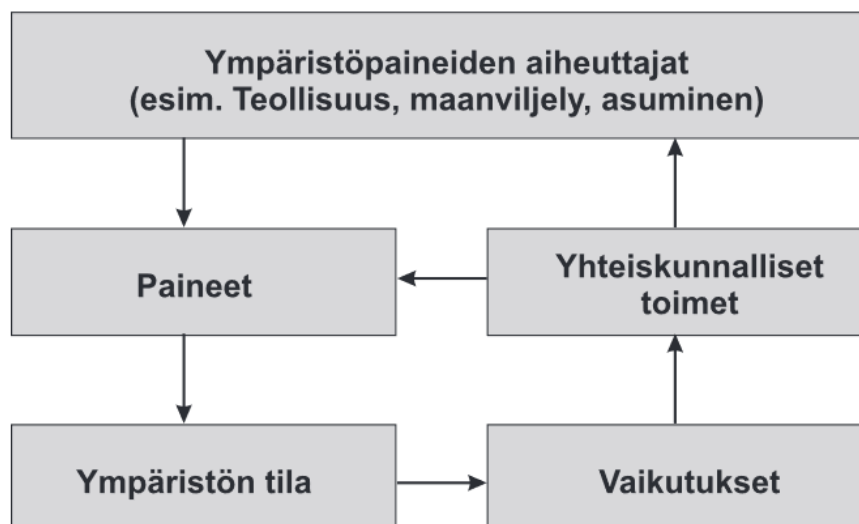
Lyhenteet

AI	Analoginen sisääntulo, Analog Input
AutoMUKit	Jatkuvatoimisille mittalaitteille kehitetty versio Measurement Uncertainty Kit -ohjelmasta
AUV	Autonominen vedenalainen kulkuneuvo, Autonomic Underwater Vehicle
BOD	Biologinen hapenkulutus, Biological Oxygen Demand
CEN	European Committee for Standardization
COD	Kemiallinen hapenkulutus, Chemical Oxygen Demand
DI	Digitaalinen sisääntulo, Digital Input
DCS	Hajautettu ohjausjärjestelmä, Distributed Control System
DOM	Liukoinen orgaaninen aines, Dissolved Organic Matter
ELY-keskus	Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus
EU	Euroopan unioni
ESA	Euroopan avaruusjärjestö, European Space Agency
FAU	Turbidimetrisen sameuden yksikkö, Formazin Attenuation Unit
FNU	Nefelometrisen sameuden yksikkö, Formazin Nephelometric Unit
GOS	Global Observing System
GOOS	Global Ocean Observing System
GPRS	GSM-verkossa toimiva tiedonsiirtopalvelu, General Packet Radio Service
GSM	Matkapuhelinverkkostandardi, Global System for Mobile Communications
GUM	ISO:n mittausepävarmuusopas, Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement
HMI	Käyttöliittymä, Human-Machine Interface
IMOS	Integrated Marine Observation System
I/O	Siirräntä, Input/Output
IOC	Hallitusten välinen merentutkimuskomissio, Intergovernmental Oceanographic Commission
ISO	International Organization for Standardization
JSON	Avoimen standardin tiedostomuoto, JavaScript Object Notation
LOD	Toteamisraja, Limit Of Detection
LOQ	Määrittämisraja, Limit Of Quantification
MODIS	NASAn kaukokartoitusinstrumentti, MODerate-resolution Imaging Spectroradiometer
NASA	Yhdysvaltain ilmailu- ja avaruushallintovirasto, National Aeronautics and Space Administration
NTU	Nefelometrisen sameuden yksikkö (käytössä EPA-standardeissa), Nephelometric Turbidity Unit
PLC	Ohjelmoitava logiikka, Programmable Logic Controller
PVC	Polyvinyylikloridi
ROV	Kauko-ohjattu kulkuneuvo, Remotely Operated Vehicle
SCADA	Automaatiojärjestelmän valvomo-ohjelmisto, Supervisory Control And Data Acquisition

SFS	Suomen Standardisoimisliitto
SYKE	Suomen ympäristökeskus
SYKE Cloud	SYKEN pilvipalvelu, joka sisältää muun muassa instrumenttialustan laitteiden etäohjaukseen
TASO-hanke	Keski-Suomen ELY-keskuksen hanke Tasoa turvetuotannon ja metsätalouden vesiensuojeluun
UAV	Miehittämätön ilma-alus, Unmanned Aerial Vehicle
UNESCO	Yhdistyneiden kansakuntien kasvatus-, tiede- ja kulttuurijärjestö, The United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
WLAN	Langaton lähiverkkotekniikka, Wireless Local Area Network
WMO	Maailman ilmatieteen järjestö, World Meteorological Organization
YM	Ympäristöministeriö

1 Johdanto

Ympäristön seurannalla tarkoitetaan luontaisten vaihteluiden ja muutosten, sekä ihmisten toiminnasta aiheutuvien muutosten jatkuvaa tai säännöllisesti toistuvaa seuranta, tiedon keruuta, käsittelyä ja raportointia. Ympäristön tilaa on seurattu erilaisin menetelmin jo vuosisatoja. Tiedonkeruun tarve on kasvanut käsi kädessä ihmisten vaikutusten kanssa ja tämän trendin voidaan olettaa jatkuvan ilmastonmuutoksen ja muiden ympäristöongelmien myötä (IPCC, 2014; Glasgow, 2004). Muun muassa merien tilasta ei ole läheskään tarpeeksi kattavaa tietoa (Worm, 2017; Petersen *et al.*, 2011; Petersen, 2014). Tietoa pyritään keräämään pitkiä aikoja samoista paikoista vertailukelpoisilla tai samoilla menetelmillä, koska pitkät havaintosarjat lisäävät tulosten luotettavuutta. Seurannalla pyritään selvittämään sekä ihmisten toiminnasta aiheutuvat, että luonnolliset ympäristömuutokset. Ympäristön tilaa koskevaa tietoa tuotetaan viranomaisten, tutkimuksen, elinkeinoelämän ja kansalaisten tarpeisiin. Luotettava tieto on erityisen tärkeää päätöksenteossa ja tehtyjen toimenpiteiden vaikuttavuuden arvioinnissa (Lewis ja Edwards, 2016). Ympäristön tilan seurannan syy-seuraussuhteet on esitetty kaaviona kuvassa 1. Lainsäädännön perimmäinen tavoite on estää ympäristön saastumista ja luotettava ympäristön tilatieto on keskeisessä roolissa tämän tavoitteen saavuttamisessa. Seurantaan liittyvät vaatimukset on määritelty kansallisen lainsäädännön lisäksi merkittävien osin EU:n säädöksissä ja kansainvälisissä sopimuksissa, kuten vesipolitiikan puitedirektiivi 2000/60/EY (2000). (Niemi, 2009.)



Kuva 1. Ympäristön seuranta kaaviona (Niemi, 2009).

Paine tehostaa ympäristön tilan seurantaan on jatkuvasti kasvanut pääasiassa taloudellisista syistä ja toiminnan tehostaminen vanhoilla toimintavaroilla käy koko ajan vaikeammaksi. Maailmalla on vahva suuntaus pois standardisoitujen mittaustekniikoiden (ISO/CEN) vaatimisesta ja kohti suorituskyykyyn perustuvia vaatimuksia. Tämän suuntauksen myötä myös muita kuin standardisoituja menetelmiä voidaan hyödyntää ympäristön tilan seurannassa, kunhan ne on validoitu ja testattu käyttötarkoitukseen sopivaksi. Suomessa YM:n seurantastrategia vuoteen 2020 asti sisältää tavoitteen uusien teknologioiden hyödyntämisestä tiedon tuottamisessa. Käytännössä tämä tarkoittaa erilaisia menetelmiä, jotka osittain korvaavat nykyään pääasiassa käytössä olevan näytteenotosta ja laboratorioanalyysistä koostuvan tuotantoketjun. Samankaltaisia suunnitelmia löytyy muualtakin maailmalta kuten Yhdysvaltojen EPA:ta (U.S. Environmental Protection Agency, 2014) Näitä uusia teknologioita ovat online-mittaukset erilaisilla alustoilla, kaukokartoitus, mallinnus ja kansalaishavainnointi. Uudet menetelmät ovat toimintaperiaatteiltaan hyvin erilaisia verrattuna vanhaan malliin, minkä takia käyttämällä niitä yhdessä laboratoriotoiminnan kanssa voidaan saada ajallisesti ja alueellisesti huomattavasti tarkempaa ja kattavampaa ympäristötietoa. (European Commission, 2009; Ympäristöministeriö, 2011; Giles, 2013; Nilssen *et al.*, 2015)

Ylin kansallinen vastuu ympäristön tilan seurannasta Suomessa on Ympäristöministeriöllä. YM määrittelee seurannan tavoitteet ja strategiat ja seuraa niiden toteutumista

muiden ministeriöiden kanssa yhteistyössä. Suomen ympäristökeskuksen (SYKE) rooli on koordinoita seuranta. SYKE vastaa pääosin tiedon kokoamisen ohjauksesta, tiedon varastoinnista, jalostamisesta ja jakamisesta. SYKE ylläpitää lisäksi mittaustiedon laadunvarmennustoimenpiteitä. ELY-keskukset jalostavat ja jakavat tietoa alueensa toimijoille ja toteuttavat merkittävän osan seurannasta. Suomessa tehtävästä valtakunnallisesta ympäristön seurannasta kerrotaan tarkemmin julkaisussa ”Ympäristön seuranta Suomessa 2009–2012” (Niemi, 2009). Julkaisu antaa yleiskuvan Suomessa tehtävän ympäristön seurannan kokonaisuudesta. Ympäristöhallinnon toimintaympäristö on viime vuosikymmeninä kokenut merkittäviä muutoksia. SYKEN laboratoriotoiminta on tullut vuoden 1995 tilanteesta, jossa jokaisella alueellisella ympäristökeskuksella oli oma vesianalytiikkaan keskittynyt laboratorio, tilanteeseen, jossa laboratoriotoiminta on keskitetty SYKEN kolmeen laboratorioon (Helsinki, Oulu ja Jyväskylä) ja merkittävä osa analytiikasta on ulkoistettu. (Ympäristöministeriö, 2011)

1.1 Laadunvarmistus tiedon tuotannossa

Tuotetun ympäristötiedon laatu pyritään takaamaan erinäisillä laadunvarmistustoimenpiteillä (U.S. Environmental Protection Agency, 2002). Ympäristön tilan seurannan strategiassa painotetaan seurantojen koko tuotantoketjun laadukkuutta ja kattavuutta. Osa näistä laadunvarmistustoimenpiteistä on kirjattu lakeihin ja asetuksiin vaatimuksina ja osa määritellään ympäristöhallinnon ohjeissa. Alla on esitelty lyhyesti muutamia tähän työhön liittyviä poimintoja laeista ja ohjeista. Ympäristönsuojelulain [2014/527] 209 §:n perusteella lain edellyttämät mittaukset ja tutkimukset on tehtävä luotettavasti ja tarkoituksenmukaisin menetelmin. Valtioneuvoston asetuksessa [2010/868] annetaan analyysimenetelmiä ja tulosten tulkintaa koskien muun muassa seuraavia vaatimuksia: pintaveden tarkkailussa pitää käyttää SFS-, EN- tai ISO -standardien mukaisia menetelmiä tai niitä tarkkuudeltaan ja luotettavuudelta vastaavia menetelmiä, määrittämisrajojen tulee olla enintään 30 % ympäristölaadunormin arvosta ja mittausepävarmuuden enintään 50 % ($k=2$), tai tulee käyttää parasta käytössä oleva tekniikka, jos edellä mainittuja vaatimuksia täyttävää analyysimenetelmää ei ole saatavilla. Kaikki analyysimenetelmät tulee myös validoida ja dokumentoida SFS-EN ISO/IEC 17025 (2005) -standardin tai

muiden kansainvälisellä tasolla hyväksytyjen vastaavien standardien mukaisesti. (Ympäristöministeriö, 2011; Näykki ja Väisänen, 2016.)

Otettaessa käyttöön uusia analyysi- ja seurantamenetelmiä tai -tekniikoita on niiden tuloksia verrattava aiemmin käytetyn menetelmän tuloksiin ja todettava tilastollisesti luotettavalla tavalla tulosten vertailtavuus sekä varmistettava menetelmän soveltuvuus käyttötarkoitukseen. Myös uusien seurantamenetelmien ja -tekniikoiden laadunvarmistuksen soveltuvuus on aina arvioitava ennen käyttöönottoa ja soveltuvuustietojen on oltava vastaavien henkilöiden käytettävissä ennen uuden menetelmän tai tekniikan laaja-alaista käyttöönottoa. Sameuden osalta suositukset ovat seuraavat: määritysraja 1 FNU, mittausepävarmuus pitoisuusalueella 1-5 FNU ± 1 ja pitoisuusalueella >5 FNU ± 20 % (laajennettu mittausepävarmuus kattavuuskertoimella $k=2$). Kenttämittauksissa ja muissa uusissa seurantatekniikoissa mittausepävarmuuksia ei monesti tunneta riittävän hyvin, mikä huonontaa tulosten käyttökelpoisuutta. Esimerkiksi SYKEN edellisessä kenttämittarivertailussa vain yksi osallistuja ilmoitti kenttämittarinsa mittausepävarmuuden ja Keski-Suomen ELY-keskuksen TASO-hankkeen jatkuvatoimisen seurannan tuloksista vain noin 60 % oli asiantuntijoiden arvion mukaan riittävän luotettavia (Björklöf *et al.*, 2016; Högmänder ja Pehkonen, 2014). Ratkaisuja kenttämittausten luotettavuuden ja laadun parantamiseksi tarvitaan kiireellisesti (Näykki *et al.*, 2015). Myös ilmanlaadun sensorimittauksissa on kiinnitetty huomiota samoihin ongelmiin (Lewis ja Edwards 2016). (Näykki ja Väisänen, 2016; Ympäristöministeriö, 2011; Arola, 2012.)

1.2 Työn tarkoitus ja rajaus

Tämän työn koostuu kirjallisuusosasta ja kokeellisesta osasta. Kirjallisuusosassa perehdytään kokeelliseen osaan liittyviin aiheisiin ja niiden taustoihin. Työn kannalta keskeisiä aiheita ovat ympäristön tilan seuranta, vedestä tehtävät mittaukset, erityisesti veden sameuden mittaus ja mittausepävarmuus. Suurin painoarvo on jatkuvatoimisilla mittauksilla ja toisen sukupolven kenttämittausasemassa tarvittavilla elementeillä. Lisäksi arvioidaan jatkuvatoimiseen veden sameuden mittaamiseen kehitettävän konseptin so-

veltuvuutta muille mittaussparametreille teoriassa ja pohditaan mittausaseman paikkaa ympäristön tilan seurannan kokonaiskuvassa.

Kokeellinen osa tullaan toteuttamaan yhteistyössä SYKEN metrologia-ryhmän kanssa, joka osana toimintaansa kehittää uusia työkaluja kenttämittausten luotettavuuden osoittamiseksi ja parantamiseksi. Kokeellisessa osassa luodaan toimintamalli kenttämittausten laadukkaaseen suorittamiseen ja suunnitellaan sekä rakennetaan toisen sukupolven kenttämittausasema SYKEssä aloitetun kehitystyön jatkona (Näykki *et al.*, 2015). Mittaustasema kykenee mittaamaan vesinäytteiden ohella muita laadunvarmistusnäytteitä automaattisesti ja laskemaan tulosten mittausepävarmuuden ”reaaliaikaisesti”. Reaaliaikaisuus on lainausmerkeissä, koska mittausepävarmuus lasketaan aseman aikaisemmista mittaustuloksista. Mitattava parametri tulee olemaan veden sameus, joka vedessä esiintyvän lyhytaikaisen heterogeenisyyden takia sopii hyvin tutkimustapaukseksi. Laadunvarmistusnäytteiden automaattinen mittaaminen aiheuttaa vaatimuksia mittaussykliä ohjaamiselle, nestevirtausten hallinnalle, mittalaitteen käytölle, huollolle ja mittaustulosten käsittelylle. Toisaalta laadunvarmistusnäytteiden avulla pystytään havaitsemaan mittalaitteen ryömintää, korjaamaan pientä ryömintää ja mahdollisesti uudelleenkalibroimaan instrumentti automaattisesti. Vuonna 2015 kehitetyn mittaussjärjestelmän automaatio ja instrumentointi suunnitellaan uudelleen ja dokumentoidaan asianmukaisesti.

Uusi toimintamalli toimii osana ympäristön tilan seurannan ja vesistöjen seurannan kokonaisuuksia, ja sillä pyritään tuottamaan laadukkaampaa ja kattavampaa ympäristötietoa pienemmillä kustannuksilla ja tuomaan uusilla teknologioilla tuotettu tieto mukaan päätöksenteon piiriin.

Kirjallisuusosa

2 Sameuden ja mittausepävarmuuden määritelmät

Sameus on määritelty laajasti käytetyssä ISO 7027-1 standardissa vapaasti suomennettuna seuraavasti: ”liukenemattoman aineen aiheuttama läpinäkyvyyden väheneminen nesteessä”. Yhdysvalloissa käytetään vastaavasti omia ASTM-standardeja (ASTM D7725-12, 2012; ASTM D7315-12, 2012; ASTM D6698-14, 2014). Vedessä olevat partikkelit ja kiintoaine aiheuttavat sameuden. Luonnonvesissä sameutta aiheuttavat savi, liete ja orgaaninen aines kuten levä. Sameutta aiheuttavat liete ja suspendoitunut sedimentti vaikuttavat suorasti ja epäsuorasti veden laatuun. Vaikutukset ulottuvat muun muassa valonläpäisykykyyn, virkistyskäyttöön, kasveihin ja vesieläimiin. Perinteisiä laboratoriossa tehtäviä sameusmittauksia tehtiin Suomessa vuonna 2012 yli 30 000 kappaletta (Näykki *et al.*, 2014). Sameuden mittaus perustuu joko valon intensiteetin muutosmittaukseen tai valon takaisinsirontaan riippuen mittalaitteesta. Sameusmittaus on epäsuora tapa mitata partikkelipitoisuuksia ja sameusarvo on periaatteessa pelkkä luku eikä niinkään määrällinen arvo (Arola, 2012). Sameusmittauksilla pyritään monesti myös selvittämään muita kiinnostavia muuttujia, joiden suora jatkuvatoiminen mittaaminen ei ole mahdollista tai taloudellisesti järkevää. Sameusarvosta voidaan korrelaatioiden avulla laskea muita kiinnostavia parametreja kuten kiintoainepitoisuus ja kokonaisfosfori (Linjama *et al.*, 2009; Grayson, 1996; ISO, 2016).

Ympäristötietoon sisältyy aina virhe, joka johtuu tutkittavan kohteen ajallisesta ja paikallisesta vaihtelusta (Ympäristöministeriö, 2011). Lisäksi kaikkiin mittaustuloksiin sisältyy jonkin suuruinen virhe. Mittausepävarmuus kertoo minkä suuruinen tämä virhe voi olla ja on siksi tärkeä osa ilmoitettua tulosta. Mittausepävarmuus määritellään vapaasti suomennettuna seuraavasti ”Mittausepävarmuus on mittaustulokseen liittyvä parametri, joka luonnehtii mittaussuureesta johtuvien arvojen hajontaa”. Mittausepävarmuuden arvioinnissa perusteoksena ja lähtökohtana voidaan pitää ISON alun perin vuonna 1993 julkaisemaa ja vuonna 2008 päivitettyä ohjetta, joka tunnetaan lyhyesti GUMina (ISO, 2008). GUMissa mittausepävarmuuden arviointi jaetaan kahteen tyyppi-

piin A ja B, joiden yhdisteleminen on myös mahdollista. Tyypin A arviointi perustuu toistomittausten tilastolliseen analyysiin. Tyypin B arviointi taas on tieteellinen arvio kaikesta muusta käytettävissä olevasta datasta, kuten esimerkiksi kirjallisuuslähteistä tai sertifikaateista. Suurimmassa osassa tapauksista mittaussuuretta Y , ei mitata suoraan, vaan välillisesti N :n muun suureen X_1, X_2, \dots, X_N kautta funktiolla f (yhtälö 1).

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (1)$$

Yhdistetty standardiepävarmuus y :lle, jossa y on arvio mittaussuureesta Y ja siten mittauksen tulos, saadaan yhdistämällä asiaankuuluvien syötteiden x_1, x_2, \dots, x_N arvioiden standardiepävarmuudet. Yhdistetty standardiepävarmuus on $u_c(y)$ on yhdistetyn varianssin $u_c^2(y)$:n positiivinen neliöjuuri, joka saadaan yhtälöllä 2

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (2)$$

jossa f on yhtälö 1 ja jokainen $u(x_i)$ on standardiepävarmuus (arvioitu tyypillä A tai B). Tulosten yhteydessä yleensä ilmoitettava laajennettu mittausepävarmuus lasketaan yhtälöllä 3.

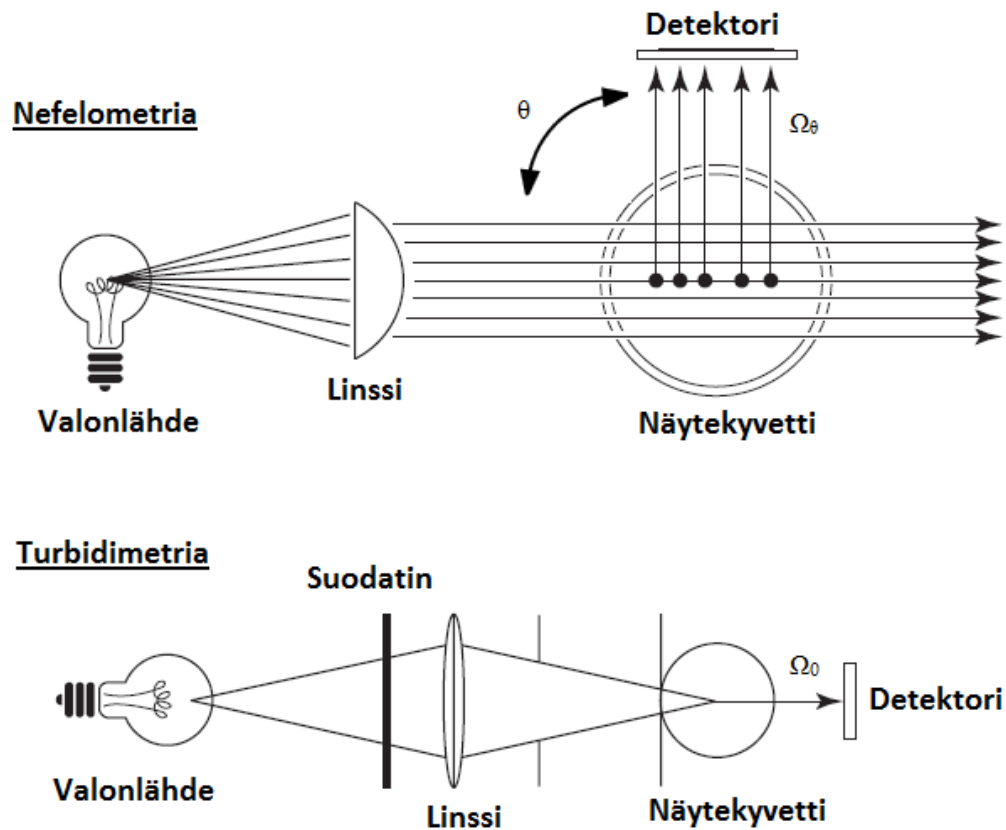
$$U = k u_c(y) \quad (3)$$

missä k on kattavuuskerroin. Yleensä kattavuuskertoimena käytetään $k=2$, joka tuottaa noin 95 % luottamustason. Mittausepävarmuus ilmoitetaan tuloksen yhteydessä joko absoluuttisena (esimerkiksi ± 5 mg/l) tai suhteellisena (esimerkiksi ± 20 %). Lähellä määritysrajaa tulosten mittausepävarmuus on yleensä vakio minkä takia käytetään absoluuttista mittausepävarmuutta kun taas reilusti yli määritysrajan olevissa tuloksissa epävarmuus on yleensä verrannollinen analyytin pitoisuuteen ja voidaan siten ilmaista suhteellisena arvona. (Magnusson *et al.*, 2012; ISO, 2008; SFS-ISO 11352, 2013.)

3 Sameusmittaus laboratoriossa

Näytteenotto ja laboratorioanalyysi ovat nykyisin pääasiallinen käytössä oleva toimintatapa vedenlaadun seurannassa. Sertifioitu näytteenottaja käy näytteenottosuunnitelman mukaan ottamassa näytteen määritetystä paikasta. Näyte kuljetetaan laboratorioon analysoitavaksi, sameusmäärityksissä kestäväimättömänä. Laboratoriossa näytettä säilytetään asianmukaisesti ja näyte analysoidaan standardisoiduilla menetelmillä vuorokauden kuluessa (Näykki ja Väisänen, 2016). Koko ketju näytteenotosta analyysitulokseen on tarkkaan määritelty asiantuntijoiden toimesta. Laboratorion sisällä mittausepävarmuudet tunnetaan ja suurin epävarmuus liittyykin ketjuun ennen varsinaista laboratorioanalyysiä, etenkin näytteenottoon. (Ramsey ja Ellison, 2007)

Standardissa ISO 7027-1 määritetään kaksi kvantitatiivista metodia veden sameuden määrittämiseen. Molemmissa mittauksen tulee tapahtua 830-890 nm aallonpituudella värin vaikutuksen minimoimiseksi. Mittalaite kalibroidaan käyttämällä formasiini-standardiliuoksia. Nefelometrisessä metodissa mittaus perustuu säteilyn takaisinsironaan ja tulokset riippuvat tulokulman Ω_θ lisäksi kulmasta θ (kuva 2). Nefelometria soveltuu suhteellisen matalan sameuden vesille ja tulokset ilmoitetaan yksikössä NTU (nephelometric turbidity unit), joka on numeerisesti vastaava kuin FNU (formazin nephelometric unit). Näillä mittareilla mitattavien näytteiden tulokset ovat yleensä välillä 0,05 – 400 NTU, mutta myös korkeampiin sameuksiin soveltuvia mittalaitteita löytyy. Toinen metodi on nimeltään turbidimetria, jossa mitataan säteilyn intensiteetin muutosta ja tulokset riippuvat tulokulmasta Ω_0 . Turbidimetria soveltuu paremmin korkean sameuden vesiin (esimerkiksi erittäin sameat vedet ja jätevedet) ja mittaustulokset ilmoitetaan yksikössä FAU (formazin attenuation unit).

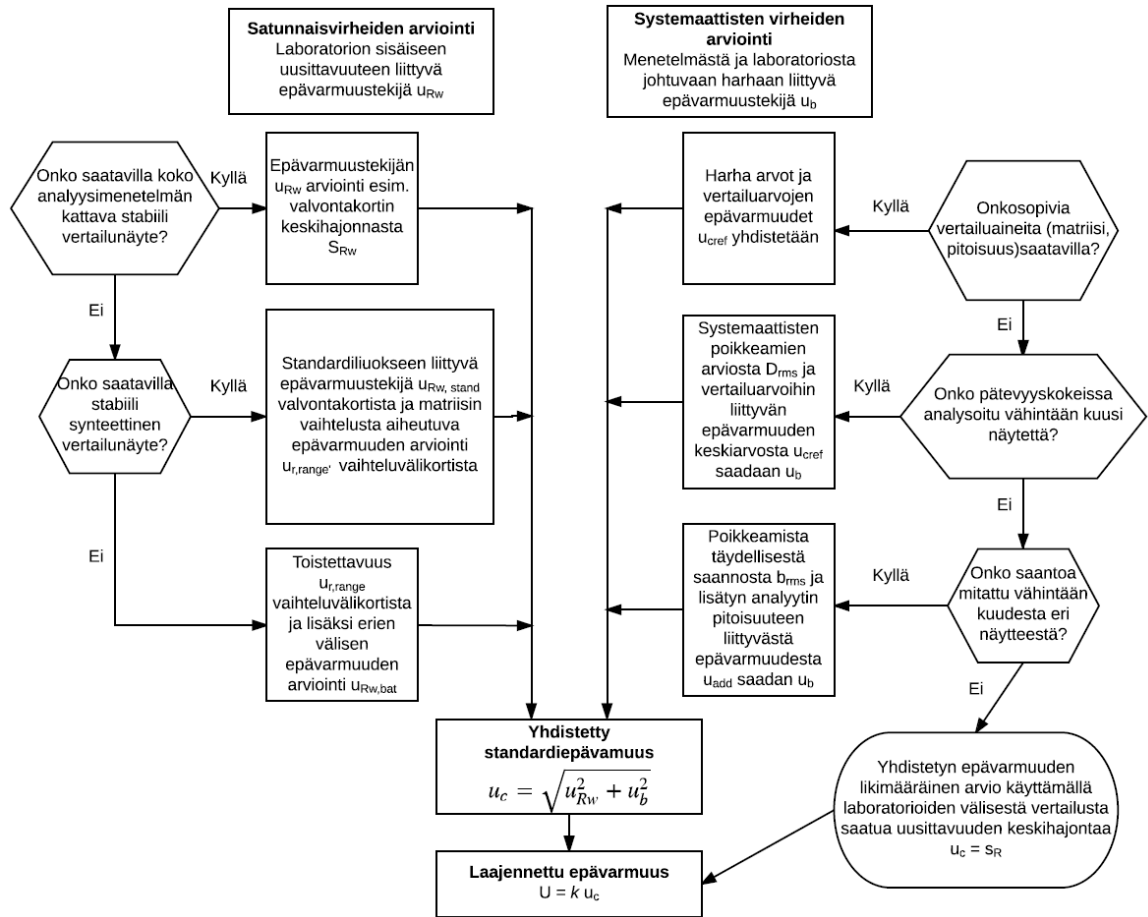


Kuva 2. Sameuden mittausmenetelmät (ISO, 2016; Lawler, 2005)

Eri metodeita soveltavien laitteiden vertailu ei ole mahdollista, mutta samoja formatsiini-pohjaisia standardiliuoksia voidaan käyttää molempien metodien kanssa. Käytännössä mittausmenetelmällä on erittäin suuri vaikutus tuloksiin, mikä toimii myös perusteluna eri yksiköiden käyttöön. Artikkelissaan: Reproducibility and uncertainty of wastewater turbidity measurements Joannis *et al.* (2008) esittävät, että mittaustulokset samasta jätevedestä ovat tyypillisesti noin 100-200 FNU ja 250-500 FAU. Tämä tarkoittaa, että samasta näytteestä ja samalla standardiliuoksella kalibroituilla mittareilla saadaan täysin erilaisia tuloksia mittausmetodista riippuen. Kaikki tässä työssä käytettävät sameuden mittauslaitteet ovat nefelometrisia. (ISO, 2016; Joannis *et al.*, 2008.)

3.1 Mittausepävarmuus laboratoriossa

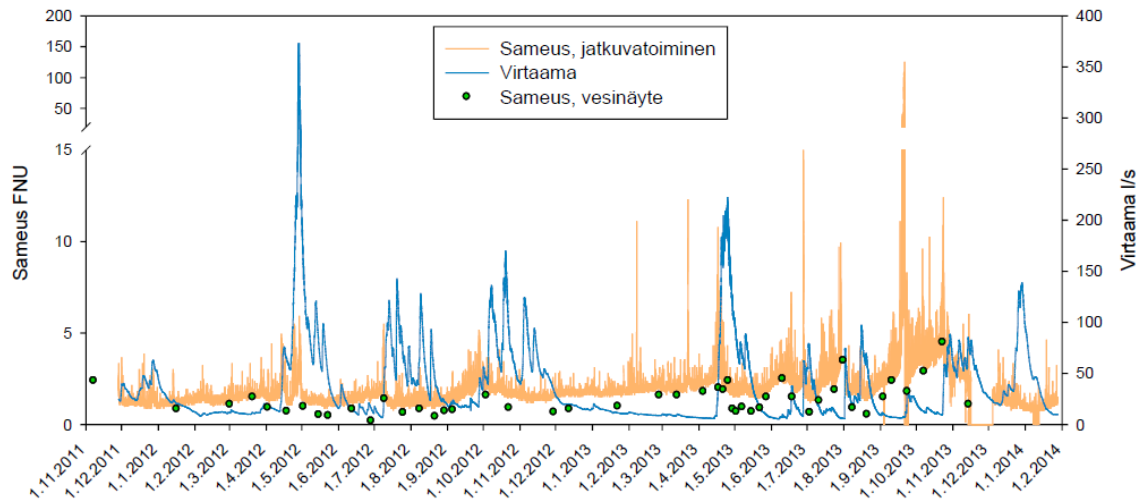
Mittausepävarmuuden määrittämisessä tulee ottaa huomioon kaikki epävarmuutta aiheuttavat tekijät ja vaiheet. GUMissa kerrotaan mittausepävarmuuden laskennasta tyyppin A ja B epävarmuuden arviointitavoilla. Tyyppin A mittausepävarmuuden arviointi perustuu tilastolliseen tarkasteluun, kun taas tyyppin B arviointi perustuu muiden lähteiden kuten esimerkiksi varmennetun vertailumateriaalin sertifikaatin käyttöön harhan määrittäyksessä. Virhetyypit voidaan jakaa kahteen kategoriaan: systemaattiseen virheeseen ja satunnaisvirheeseen (Magnusson *et al.*, 2012; Näykki *et al.*, 2015; SFS-ISO 11352, 2013). Nordtest TR537:ssä ja standardissa SFS-ISO 11352 mittausepävarmuuden arvioinnissa määritetään kaksi osatekijää: Laboratorion sisäinen uusittavuus sekä menetelmästä ja laboratorion sisäinen johtuva harha. Laboratorion sisäinen uusittavuus kuvaa satunnaisvirhe-osatekijää. Satunnaisvirhe johtuu eroista mittaajissa, laitteissa, analysointijankohdissa ja kalibroinnissa. Menetelmästä ja laboratorion sisäisestä johtuvan harhan avulla määritetään systemaattinen virhe. Systemaattinen virhe voi aiheutua esimerkiksi systemaattisesta mittalaitteen väärinlukemisesta, rajallisesta havaitsemiskyvystä, väärin kalibroidusta laitteesta, mittalaitteen epäkuntoisuudesta tai mittaussuureen puutteellisesta määrittelystä. Pätevyyskokeissa on käynyt ilmi, että systemaattinen virhe on huomattavasti yleisempi ja suurempi kuin laboratorion sisäinen uusittavuus, minkä takia mittausepävarmuuden arviointi ei saisi perustua vain sisäisen uusittavuuden arviointiin (Näykki ja Väisänen, 2016). Satunnaisesta ja systemaattisesta virheestä lasketaan yhdistetty standardiepävarmuus. Yleensä tulosten epävarmuutena ilmoitetaan laajennettu mittausepävarmuus noin 95 % luottamusvälin saavuttamiseksi. Tällöin laajennettu mittausepävarmuus on standardiepävarmuus kerrottuna kattavuuskertoimella $k=2$. Kuvassa 3 on esitetty SFS-ISO 11352 -standardin mukainen tapa arvioida mittausepävarmuus laadunvalvonta- ja validointidatasta. (Magnusson *et al.*, 2012; Näykki *et al.*, 2015; SFS-ISO 11352 2013.)



Kuva 3. Kaavio SFS-ISO 11352 (2013) mukaiseen mittausepävarmuuden arviointiin laadunvalvonta- ja validointidatasta (Näykki et al. 2015).

Vakiintuneissa laboratoriomenetelmissä ja -mittauksissa mittausepävarmuudet tunnetaan suhteellisen hyvin. Edellisessä SYKEN järjestämässä pätevyyskokeessa, jossa veden sameus oli yhtenä parametrina, 92 % osallistujista raportoi laajennetun mittausepävarmuuden ainakin osalle parametreista ja kaikki raportoivat epävarmuuden sameudelle (Leivuori et al., 2015). Kuitenkin näytteenotto muodostaa usein suurimman virhelähteen koko tiedonhankintaketjussa. Ramseyen ja Ellisonin (2007) ohjeen mukaan näytteenotto aiheuttaa yleensä suurimman osan mittauksen kokonaisvarianssista (jopa yli 90 %). Tästä syystä ympäristötieto on moniulotteisesta laadunvarmistuksesta huolimatta vain niin luotettavaa kuin näytteenottoon käytettävä menetelmä mahdollistaa. Tällä toimintatavalla ei pystytä myöskään havainnoimaan hetkellisiä ilmiöitä ja jopa vesistöjen luokittelu voi olla haastavaa näytteenoton tiheydestä riippuen (Skeffington, 2015). Hetkellisten ilmiöiden tutkimisen mahdollisuus normaaleilla näytteenottoväleillä ja jatku-

vatoimisten mittausten tarve virtaavissa vesissä käyvät hyvin ilmi kuvasta 4, jossa näytteitä on otettu huomattavasti tiheämpään kuin normaalissa tarkkailussa ja silti sameuspiikkejä ei ole saatu kiinni. (Ympäristöministeriö, 2011.)



Kuva 4. Sameuden ja virtaaman kuvaaja yhdeltä Keski-Suomen ELY-keskuksen TASO-hankkeen mittausasemalta (Högmander ja Pehkonen, 2014).

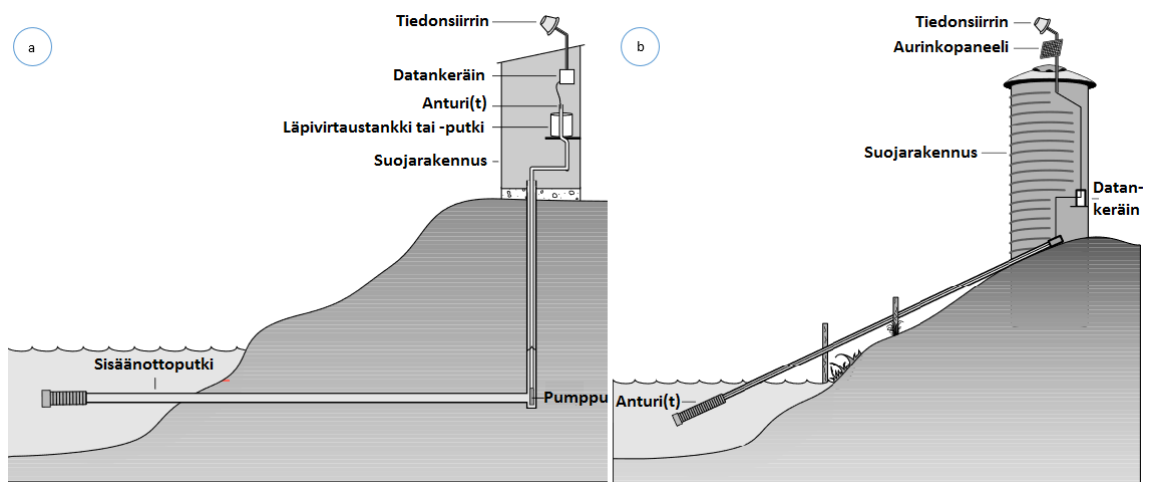
4 Jatkuvatoinen sameusmittaus

Ympäristömittausten automatisointi ja tiedonsiirtomahdollisuuksien kehittyminen ovat mahdollistaneet jatkuvatoimisen reaaliaikaisen ympäristön seuraamisen (Glasgow, 2004; Hart ja Martinez, 2006; Chong ja Kumar, 2003). Ensimmäisiä automaattisia vedenlaadun mittausasemia otettiin käyttöön 1950-luvun puolivälissä Saksan liittotasavallassa ja Yhdysvalloissa. Suomessa ensimmäinen siirreltävä automaattinen mittausasema otettiin koekäyttöön vuonna 1974 vesihallituksen toimesta.

4.1 Automaattisen mittausjärjestelmän rakenne

Mittausasema sijoitetaan kohteeseen pidemmäksi aikaa, mikä mahdollistaa mittausten tekemisen niin tiheällä aikavälillä kuin on tarve. Mittausaseman sijoituspaikat eivät suinkaan rajoitu perinteisiin koppeihin vesistöjen vierellä vaan mittajärjestelmiä on si-

joitettu esimerkiksi laivoihin ja poijuihin; laivoissa voidaan hyödyntää laivan liikettä alueellisen kattavuuden parantamiseksi (Petersen *et al.*, 2011; Petersen, 2014; Sendra *et al.*, 2015). Mittausasemia on toimintaperiaatteeltaan kahden tyyppisiä; läpivirtauskennoja joissa näyte ohjataan mittalaitteelle pumpulla tai vastaavalla ja suoraan mitattavaan kohteeseen sijoitettavia antureita (kuva 5). Akkuvirralla toimiva anturi voidaan myös sijoittaa kohteeseen itsenäisenä ilman mittausaseman muita osia, mutta tällöin data pitää käydä erikseen purkamassa eikä voida puhua online-mittauksesta. (Arola, 2012; Wagner *et al.*, 2000.)



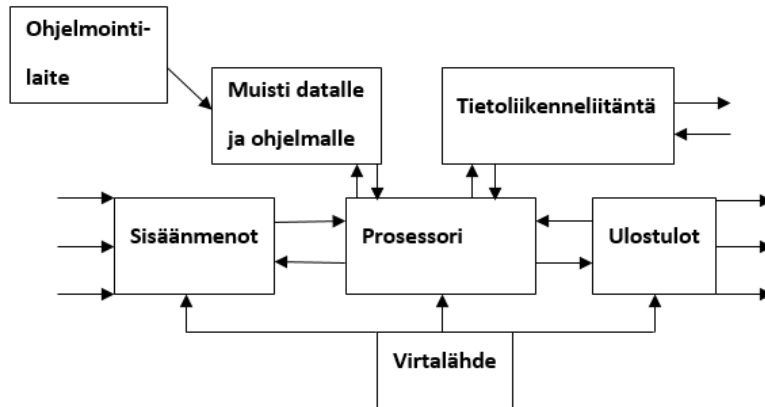
Kuva 5. Esimerkit a) läpivirtauskennoon perustuvasta mittausemasta ja b) suoraan mittauskohteeseen sijoitettavasta anturista oheislaitteineen (Wagner, 2000)

Mittausasemat tarvitsevat automaattisuudestaan huolimatta huoltoa ja valvontaa. Mittausasemalle kannattaa laatia huolto-ohjelma ja tehdyt huoltotoimenpiteet tulisi aina kirjata ylös. Mittareita joudutaan puhdistamaan manuaalisesti automaattisesta puhdistuksesta huolimatta paikasta ja vuodenajasta riippuvien välein. Mahdollisia muita puhdistuksen lisäksi tarvittavia huoltotoimenpiteitä ovat esimerkiksi kalibrointi, virransaannin varmistaminen ja kiinnitysten tarkistaminen. Mittausaseman tuottaman mittausdatan valvonnassa auttaa automaattinen laadunvalvonta. Poikkeavista tuloksista tai muista ongelmista on mahdollista saada hälytyksiä, joka auttaa lisähuollon tarpeiden tunnistamisessa ja mahdollisten virheellisten tulosten tunnistamisessa. Huoltotöistä ja korjauksista voi muodostua yllättävän suuria lisäkustannuksia. (Arola, 2012; Wagner, 2000.)

4.2 Automaatio toisen sukupolven mittausasemassa

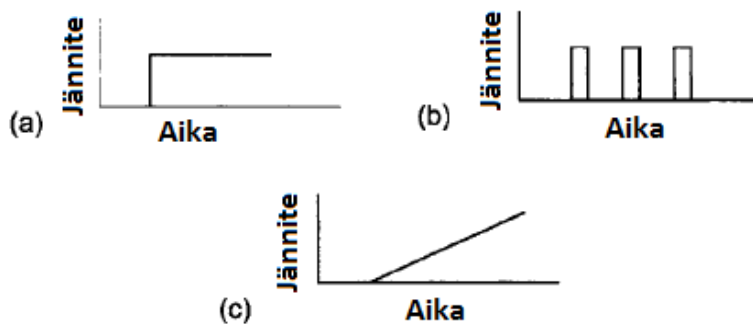
Perinteisissä edellä kuvatun kaltaisissa mittausasemissa automaatiota tarvitaan lähinnä mittalaitteen tuottaman tiedon käsittelyssä tai läpivirtauskennon tapauksessa lisäksi yhden pumpun ja mittalaitteen ohjaamisessa, eikä varsinaista automaatiojärjestelmää ole tarvittu. Toisen sukupolven mittausasema kykenee mittaamaan vesinäytteiden lisäksi myös laadunvarmistusnäytteitä automaattisesti, mikä asettaa uusia vaatimuksia aseman instrumentoinnille, automaatiolle ja ohjausjärjestelmälle (Näykki *et al.*, 2015). Tietokonepohjaisia ohjausjärjestelmiä on käytetty 1950-luvulta asti teollisuudessa. Ohjausjärjestelmien kehitys juontaa kolmesta eri lähtökohdasta. Ohjelmoitava logiikka (PLC) on peräisin auto- ja kappaleteollisuudesta, hajautetut ohjausjärjestelmät (DCS) kehitettiin öljy- ja prosessiteollisuudessa ja SCADA taas on lähtöisin maantieteellisesti hajanaisten verkkojen automaatiosta. Teknologioissa on aina ollut paljon samaa ja rajat eri alalajien välillä ovat muuttuneet ajan myötä yhä häilyvämmiksi. (Hollender, 2010; Ramebäck, 2003.)

PLC toimii nimensä mukaisesti eli ohjain toteuttaa muistiinsa ohjelmoituja ohjelmia. Ohjelmat voivat sisältää osia kuten logiikka, sekvenssi, ajastus tai laskutoimitus. PLC:n logiikan ohjelmointi tapahtuu IEC 61131-3 -standardissa määritellyillä ohjelmointitavoilla (IEC, 2013). PLC:t ovat erittäin monikäyttöisiä ja taloudellisia ja soveltuvat moniin eri kokoluokan käyttökohteisiin. Kuvassa 6 on esitetty normaali PLC:n kokoonpano. On olemassa myös niin sanottuja Soft-PLC:tä (software-simulated PLC), joissa tietokoneeseen on sisäänrakennettu PLC-ohjelmisto (McMillan, 1999; SoftPLC.com, 2017; Roman ja Arriaga, 2016). Prosessori tulkitsee sisään tulevat signaalit, suorittaa ohjelmoidut toimenpiteet ja määrittää niiden perusteella ulos lähtevät toimenpidesignaalit, jonka jälkeen sama sykli alkaa alusta. Virtalähde tuottaa oikean jännitteen omaavaa sähkövirtaa järjestelmän osille. Ohjelmointilaitteella syötetään haluttu ohjelma prosessorin muistiyksikköön. (Bolton, 2015; Hanssen, 2015)

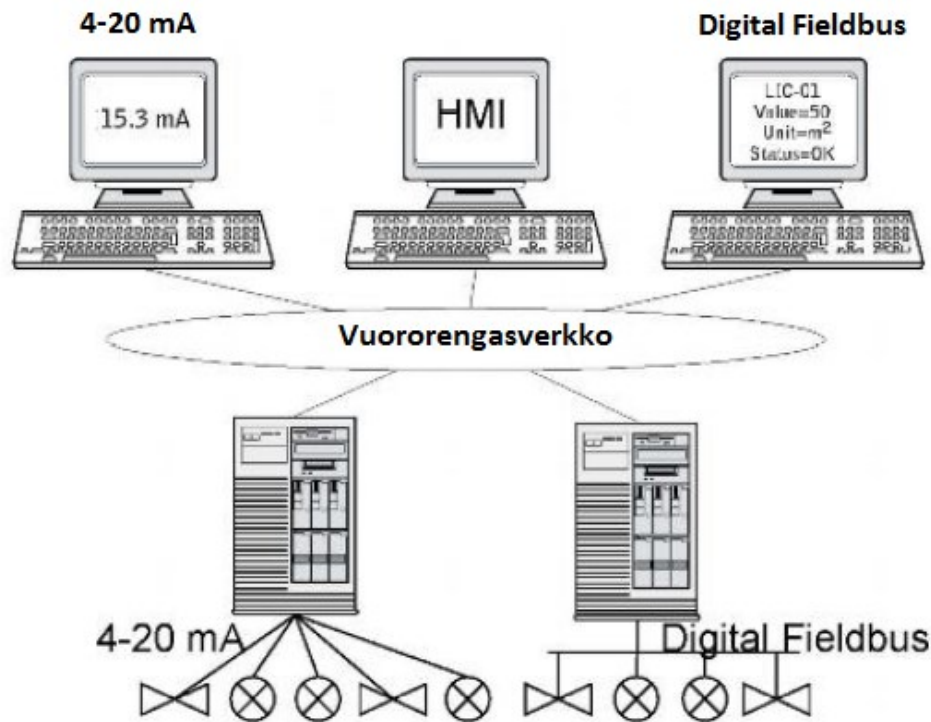


Kuva 6. PLC-järjestelmä (Bolton, 2015).

Sisäänmenoja (esimerkiksi virtausanturilta) ja ulostuloja (esimerkiksi venttiili au-ki/kiinni) voi olla monenlaisia ja niitä käytetään tiedonvaihtoon ulkoisten laitteiden kanssa. Sisäänmenot ja ulostulot voidaan jaotella signaalityyppien perusteella, jotka ovat diskreetti, digitaalinen ja analoginen (kuva 7). Signaalit voivat olla eri muodoissa kuten virta (4-20 mA), jännite (0-24V) tai jopa paine ja niitä joudutaan monesti muuttamaan analogisesta digitaalseksi tai toisinpäin signaalinmuuntimien avulla (Shell ja Hall, 2000). Suuremmissa järjestelmissä (DCS) käytetään kehittyneempiä kaksisuuntaisia digitaalisia tiedonsiirtoprotokollia kuten IEC 61158-2 -standardin mukaiset Fieldbus teknologiat, joiden avulla yhdellä linjalla voidaan välittää tietoa useista muuttujista ja laitteiden tilasta digitaalisessa muodossa (kuva 8.) (IEC 61158-2, 2003; Sen, 2014). Yleisimmin käytetyt Fieldbus-teknologiat ovat Foundation Fieldbus ja PROFIBUS. Tarkempaa tietoa PLCistä ja Fieldbus-teknologioista on saatavilla useista aiheesta kirjoitetuista kirjoista. (Bolton, 2015; Hanssen, 2015; Sen, 2014.)



Kuva 7. Eri signaalityypit: a) diskreetti, b) digitaalinen ja c) analoginen (Bolton, 2015).



Kuva 8. Analogisen 4-20 mA järjestelmän ja digitaalisen Fieldbusin eroja (HMI=käyttöliittymä) (Jämsä-Jounela, 2009).

Prosessiteollisuudessa tärkeimmät mitattavat suureet ovat lämpötila, paine, pinnankorkeus ja virtaus. Suureiden mittaamiseen on olemassa useita tekniikoita, joista valitaan käyttökohteeseen sopivin. Kenttämittausasemassa tullaan tarvitsemaan ainakin virtaus- ja pinnankorkeusmittauksia. (Jämsä-Jounela. 2009; Peterson ja Schneider, 2011)

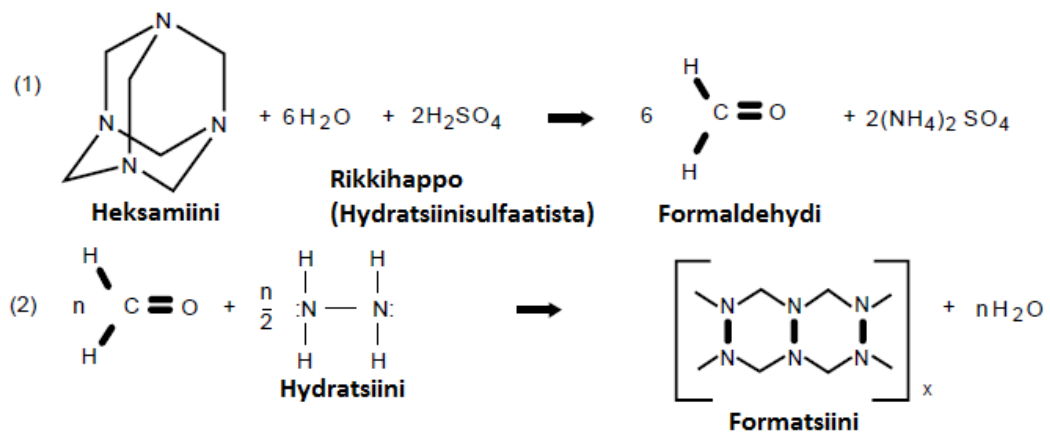
4.3 Kalibrointi

Kalibroinnissa mittalaitteella suoritetaan mittaus käyttämällä mittauskohteena tunnettua referenssiä. Saatua mittaustulosta verrataan referenssin tai standardiliuoksen varmennettuun pitoisuuteen tai tavoitepitoisuuteen ja mittalaitteen ulostulo säädetään vastaamaan referenssiä. Vain asianmukaisesti huollettu ja kalibroitu mittalaite tuottaa luotettavia tuloksia. Kalibrointi on ensisijaisen tärkeää kaikilla mittalaitteilla. Sameusmittarit ja sameus parametrina ovat tässä suhteessa ongelmallisia, koska anturit ovat ”yksilöitä” eli samalla standardiliuoksella kalibroidut anturit voivat antaa hieman toisistaan poikkeavia

tuloksia. Tämän takia anturit olisi suositeltavaa kalibroida myös kiintoaineen (ainepitoisuus) suhteen vertailukelpoisen pitoisuusarvon saamiseksi. Anturin ominaisuuksien lisäksi mittaustuloksiin vaikuttavat seikat, kuten vedessä olevien partikkeleiden koko, muoto ja tummuus. Edellä mainittujen seikkojen takia anturit tulee kalibroida laboratoriossa tunnetuilla standardiliuoksilla ja lisäksi tulee suorittaa paikalliskalibrointi. (Arola, 2012.)

4.3.1 Laboratorio- ja tehdaskalibrointi

Mittalaitteet tulevat valmistajilta tehdaskalibroituina. Tehdaskalibroinnin oikeellisuus on hyvä varmistaa ennen käyttöönottoa. Laitteita tulee myös kalibroida säännöllisin väliajoin valmistajan ohjeiden mukaisesti. Sameusmittauksissa käytetään primääristandardeina formatsiinisuspensioita, jotka koostuvat hydratsiinisulfaatin ja heksamiinin muodostamasta veteen liukenemattomasta polymeeristä ja vedestä (kuva 9). Varastosuspensiot ovat pitoisuudeltaan yleensä 4000 NTU, josta laimentamalla saadaan käyttötarkoitukseen sopivia standardiliuoksia. Laimennokset voivat olla yli tuhat kertaisia ja tarkkojen alle 2 NTU standardiliuosten valmistaminen on haastavaa. Standardiliuosten säilyvyys on erityisen tärkeää sovellettaessa reaaliaikaista mittausepävarmuuden arviointia, koska systemaattisen virheen arviointi ja mahdollinen poikkeaman korjaus perustuvat tunnettujen standardiliuosten mittaustuloksiin. Standardiliuoksissa (formatsiini) on ollut stabiiliusongelmia, etenkin pienillä pitoisuuksilla, mutta uudemmat standardiliuokset säilyvät stabiileina jopa vuosien ajan. Standardiliuokset ovat suspensioita ja niiden käytössä tulee huomioida riittävä sekoitus ennen mittausta. Etenkin pidemmässä säilytyksessä polymeerihiukkaset agglomeroituvat ja laskeutuvat astioiden pohjalle. On olemassa myös erilaisia sekundaaristandardeja. Yleiset ohjeet sekundaaristandardien verifiointiin löytyvät standardista ISO 7027-1:2016. Etenkin läpivirtauskennoihin saatavilla olevat kuivat sekundaaristandardit ovat hyödyllisiä, koska ne vähentävät huomattavasti hankalien, myrkyllisten ja syöpäsairauksien vaaraa aiheuttavien formatsiinisuspensioiden käytön tarvetta (Sigma-Aldrich Finland Oy, 2015). (Sadar, 2003)



Kuva 9. Formatsiini-suspension muodostuminen heksamiinista ja hydratsiinisulfaatista (Sadar, 2003).

4.3.2 Automaattisen mittausaseman paikalliskalibrointi

Paikalliskalibroinnissa vertaillaan laboratoriossa analysoituja vertailunäytteitä anturimittauksiin ja pyritään muodostamaan tulosten välille vahva lineaarinen korrelaatio. Tarvittavien vertailunäytteiden määrä ei ole yksiselitteinen vaan riippuu datan heterogeenisuudesta. Yleensä noin kymmenen vertailunäytettä riittää. Hyvässä kalibrointidatassa on havaintoja eri vuodenaajoilta ja valumaolosuhteista ja havainnot kuvaavat mittauspaikan luonnollista vaihtelua ääripäästä toiseen. Lineaarisen regressioanalyysin avulla vertailunäytteiden ja anturitulosten välille muodostetaan kalibrointisuora $y=ax+b$, missä y on anturitulos ja x on laboratoriotulos. Mallissa oletetaan laboratoriotulosten olevan virheettömiä ja virheen olevan peräisin y -arvoista, mikä on hieman ongelmallista, kun katsotaan näytteenoton ja laboratorioanalyysien epävarmuutta (Ramsey ja Ellison, 2007; Högmander ja Pehkonen, 2014), mutta näin voidaan muuttaa kalibroidun anturin lukemat vastaaviksi laboratoriotuloksiksi $x=(y-b)/a$. Kalibrointidatasta piirretään suora, jossa laboratoriotulokset ovat x -akselilla ja anturitulokset y -akselilla. Suorasta nähdään helposti mahdolliset poikkeavat tulokset ja onko korrelaatio lineaarinen. Vakioarvon b :n pitäisi periaatteessa olla nolla, mutta käytännössä asia ei yleensä ole näin ja vakioarvo otetaan mukaan analyysiin. Regressioanalyysin lisäksi tehdään jäännöstarkastelu ja datalle lasketaan korrelaatiokerroin (r) sekä selitysaste (R^2). Paikalliskalibroinnissa saattaa ilmetä ongelmia, minkä takia kaikenlaisten poikkeamien kirjaaminen ja molemmilla

menetelmillä saatujen tulosten seuranta ovat ensiarvoisen tärkeitä. Näitä tietoja voidaan käyttää perusteluna poikkeavalta vaikuttavien dataparien hylkäämiselle. Datapisteiden hylkäämistä ei voida tehdä ilman perusteita. (Arola, 2012; Högmänder ja Pehkonen, 2014.)

4.4 Datanhallinta ja tiedonsiirto

Mittalaitteen loggeriin tallennettu data on siirrettävä tietokantaan (esimerkiksi MySQL™ tai SQLite™) jatkokäyttöä varten. Datansiirto tapahtuu online-mittauksissa lähes poikkeuksetta langattomilla tietoverkoilla (GSM, GPRS, WLAN tai radiotaajuu-det) ja offline-mittauksissa paikan päältä keräämällä. Suomessa televerkon kattavuus on melko hyvä mikä edistää sen käyttöä tiedonsiirrossa. Muita vaihtoehtoja ovat satelliitti – tai infrapunapohjaiset tiedonsiirtoratkaisut. Datan tulee olla ennalta määritellyssä muodossa sujuvan tiedonsiirron varmistamiseksi. Mittausvälin olisi hyvä olla vakio ja puuttuvat havainnot tulisi merkitä aineistoon. Kellojen oikea- ja samanaikaisuus ovat tuloksiin liitettyjen aikaleimojen takia erittäin tärkeitä ja helpottavat datan käsittelyä myöhemmin. (Arola, 2012; Tattari *et al.*, 2014; Näykki *et al.*, 2015)

4.5 Datan automaattinen laadunvalvonta ja hälytykset

Ympäristömittauksissa esiintyy aina ennalta arvaamattomia poikkeamia jotka aiheuttavat toimenpiteitä. Ammatilainen huomaa poikkeavat tulokset kuvaajista ja aikasarjoista helposti, mutta jatkuvatoimiset mittausasemat tuottavat suuria määriä mittaustuloksia lyhyellä aikavälillä ja monesti mittausasemista muodostetaan suurempia mittausverkostoja. Aina jossain määrin välttämättömän silmämääräisen tarkkailun lisäksi on monesti perusteltua käyttää myös automaattista laadunvalvontaa, etenkin kun puhutaan mittausverkostoista. Automatisoituja testejä voidaan tehdä suoraan tietokantaohjelmistossa tai voidaan käyttää erillistä laadunvarmistusohjelmaa, joka palauttaa tarkistuksen jälkeen datan tietokantaan. Testien yhteydessä tuloksia voidaan myös merkitä eli liputtaa testien tulosten mukaan, jolloin tuloksia voidaan myöhemmin suodattaa helposti. Automaattisen laadunvalvonnan havaitsemista poikkeamista pitäisi tulla hälytys laaduntarkkailijal-

le esimerkiksi sähköpostilla tai tekstiviestillä. Hälytyksen saatuaan laaduntarkkailija katsoo kyseisen mittausaseman kuvaajia ja hälytyksen syytä, sekä päättää tarvittavat toimenpiteet. Hälytykset kannattaa tallentaa tietokantaan tai dokumentoida mahdollista myöhempiä käyttöä varten. Huoltokirjanpitoa ja hälytyshistoriaa voidaan hyödyntää jälkeenpäin dataa tutkittaessa mahdollisten poikkeamien syiden selvittelyssä. (Arola, 2012; Kotamäki *et al.*, 2009.)

Jo muutamilla yksinkertaisilla testeillä voidaan parantaa datan laatua merkittävästi. Puuttuvien havaintojen testi hälyttää, kun mittauksia ei ole tallentunut tietokantaan määrätyn ajan kuluessa. Pidemmät katkot tulisi huomata ja korjata mahdollisimman nopeasti, jotta dataa menetetään mahdollisimman vähän. Yksittäiset puuttuvat havainnot eivät ole niin vakavia, mutta voivat viitata mahdollisiin ongelmiin esimerkiksi virransaannissa. Raja-arvotestillä havaitaan poikkeuksellisia tai vääriä arvoja. Monesti on hyödyllistä asettaa kahdet ylä- ja alaraja-arvot. Alemmat raja-arvot asetetaan poikkeukselliseksi mutta fysikaalisesti mahdolliseksi, jolloin niiden ylittyessä kyseessä on poikkeuksellinen ääri-ilmiö ja dataa tulisi tutkia tarkemmin. Ylemmät raja-arvot taas asetetaan niin, että niiden ylittyessä tulokset tiedetään virheellisiksi. Edellä mainittujen lisäksi voi olla hyödyllistä testata onko datassa tarpeeksi vaihtelua, etsiä virheellisiä piikkejä, tehdä konsistenssitestejä eri mittausasemien välillä ja etsiä trendejä. Veden sameuden suhteen konsistenssitestit ja trenditestit voivat olla erityisen hyödyllisiä, koska sameus korreloi esimerkiksi sadannan tai virtaaman kanssa ja sameusmittauksissa tapahtuu monesti mittarin ryömintää. (Arola, 2012; Kotamäki *et al.*, 2009.)

4.6 Mittausepävarmuus online mittauksissa

Kuten johdannossa mainittiin, jatkuvatoimisten kenttämittausten mittausepävarmuuksia ei tunneta riittävän hyvin ja ratkaisuja tuotetun tiedon luotettavuuden parantamiseksi tarvitaan nopeasti. Automaattisen metrologisen tukiohjelman tarve on tunnistettu myös prosessiteollisuuden puolella jo vuosituhaten vaihteessa (Sobolev ja Aumala, 1996; Sobolev *et al.*, 2002). Näykki *et al.* (2015) esittävät artikkelissaan, miten Magnussonin *et al.* (2012) mittausepävarmuuden arviointia pystytään soveltamaan automaattisesti

jatkuvatoimisessa sameuden mittausasemassa. Mittausjärjestelmältä edellytetään kykyä mitata näytteitä ja synteettisiä kontrollinäytteitä käyttäjän määrittämällä tavalla ja tallentaa tulokset tietokantaan, sekä automaattista tiedonkäsittelymahdollisuutta, jolla mittausepävarmuus lasketaan tuotetusta datasta. Normaaleiden näytteiden mittauksista (esimerkiksi jokivesi) tehdään rinnakkaismittauksia, joiden tuloksia käytetään satunnaisvirheen arviointiin. Satunnaisvirhe voi johtua veden sameusmittauksissa esimerkiksi näytteen epähomogeenisuudesta tai laitteen tarkkuudesta. Synteettisten kontrollinäytteiden mittauksista määritetään systemaattinen virhe (bias) ja osa satunnaisvirheestä. Synteettisiä kontrollinäytteitä tulisi olla ainakin kahdella eri pitoisuudella, pienellä pitoisuudella lähellä määrittäysrajaa ja suuremmalla pitoisuudella lähellä optimaalista mittausaluetta. Artikkelissa kuvatulla menetelmällä toistettavuutta kuvaava epävarmuusosatekijä sisältyy tuloksiin kahteen kertaan, koska toistettavuutta arvioidaan sekä rinnakkaismittauksista että kontrollinäytteistä. Toistettavuutta kuvaava epävarmuusosatekijä on kuitenkin yleensä huomattavasti pienempi kuin päivittäistä vaihtelua kuvaava osatekijä. (Näykki *et al.*, 2015.)

Näykin *et al.* (2015) kehittämä tapa arvioida mittausepävarmuutta online-mittauksissa AutoMUKit-ohjelmalla esitetään alla tarkemmin, koska sitä tullaan käyttämään työssä kehitettävässä mittausasemassa. Yhtälöt esitetään absoluuttiselle ja suhteelliselle mittausepävarmuudelle samoilla numeroilla. Instrumentin uusittavuuden u_{Rw} toistettavuusosatekijä $u_{r,range}$ lasketaan rinnakkaismittauksista yhtälöllä 4,

$$u_{r,range} = \frac{\sum_{i=1}^{n_r} (c_{(i)max} - c_{(i)min})}{n_r * d} \quad u_{r,range\%} = \frac{\sum_{i=1}^{n_r} (100\% * \frac{c_{(i)max} - c_{(i)min}}{\frac{c_{(i)max} + c_{(i)min}}{2}})}{n_r * d} \quad (4)$$

jossa c_{max} on maksimi ja c_{min} minimi pitoisuus rinnakkaismittausten sarjassa, n_r on rinnakkaismittausten lukumäärä sarjassa ja d on muuntokerroin rinnakkaismittausten keskimääräisestä vaihteluvälistä keskihajonnaksi (riippuu rinnakkaismittausten lukumäärästä sarjassa). Yhtälöllä 5 lasketaan uusittavuuskomponentti $u_{Rw,stand}$,

$$u_{Rw,stand} = S_{Rw,stand} \quad u_{Rw,stand\%} = 100\% * \frac{S_{Rw,stand}}{C_{avg}} \quad (5)$$

jossa $S_{Rw,stand}$ on kontrollinäytetulosten keskihajonta ja C_{avg} kontrollinäytetulosten keskiarvo. Instrumentin uusittavuus lasketaan yhtälöllä 6.

$$u_{Rw} = \sqrt{u_{r,range}^2 + u_{Rw,stand}^2} \quad u_{Rw\%} = \sqrt{u_{r,range\%}^2 + u_{Rw,stand\%}^2} \quad (6)$$

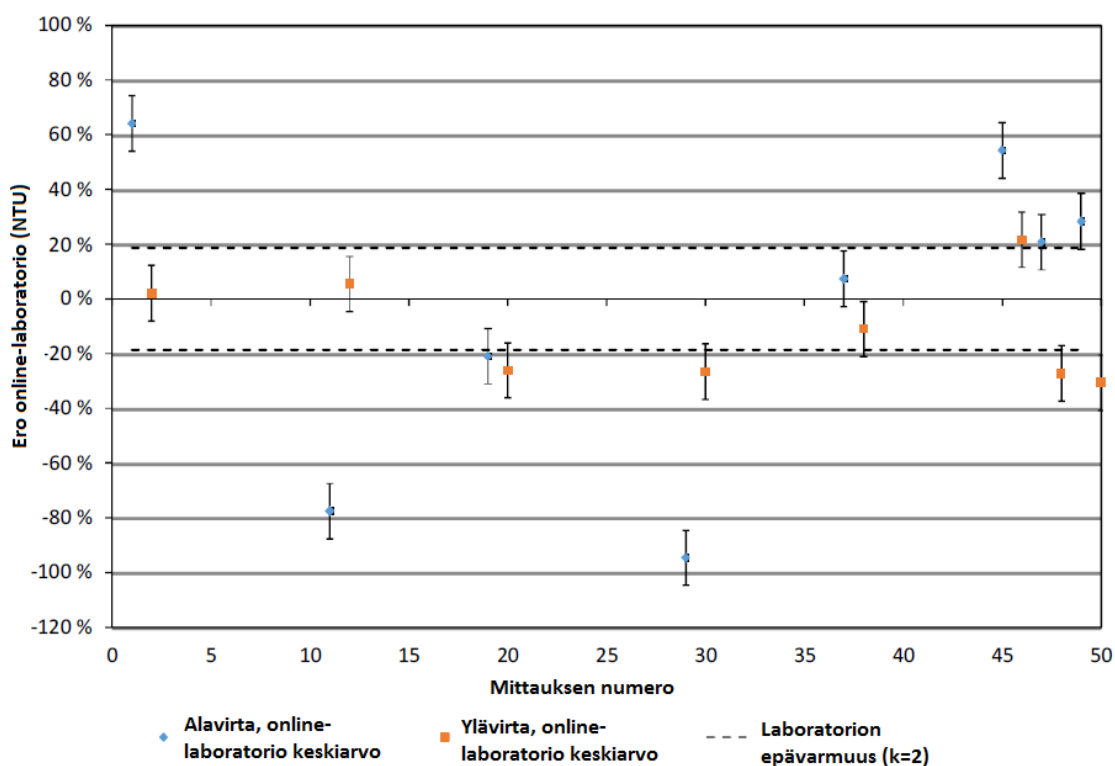
Yhtälöllä 7 lasketaan mittalaitteen harhan epävarmuuskomponentti u_b kontrollinäytetuloksista,

$$u_b = \sqrt{b^2 + \left(\frac{S_b}{\sqrt{n}}\right)^2 + u_{cref}^2} \quad (7)$$

jossa b on kontrollinäytetulosten keskiarvon (tietyn aikaväliltä) ja referenssiarvon ero, S_b on kontrollinäytetulosten keskihajonta, n on mittausten lukumäärä ja u_{Cref} referenssiarvon epävarmuus. Yhtälö 7 soveltuu sekä suhteelliselle että absoluuttiselle mittauserpävarmuudelle samassa muodossa. Yhdistetty standardiepävarmuus ja laajennettu mittauserpävarmuus saadaan yhtälöillä 2 ja 3. (Näykki *et al.*, 2015.)

Ojanen-Saloranta (2016) on tutkimuksessaan vertaillut online-mittausten mittauserpävarmuutta manuaalisen näytteenoton ja laboratorioanalyysin kokonaisepävarmuuteen. Tutkimuksessa arvioitiin jatkuvatoimisten mittausten epävarmuutta käyttäen osittain samoja lähteitä kuin Näykki *et al.* (2015). Tutkimuksessa on verrattu vanhan ja uuden menetelmän tuloksia kuten Ympäristöministeriön (2011) ohjeessa kehoitetaan. Tutkimuksessa tarkkailukaivoihin turpeentuotantoalueesta ylä- ja alavirtaan asennettiin jatkuvatoimiset sensorit mittaamaan pH-arvoa, sameutta (McVan Analite NEP9000), kiintoainetta ja kemiallista hapenkulutusta vuoden ajaksi. Lisäksi kaksi akkreditoitua toimijaa ottivat ja analysoivat näytteitä samoista pisteistä. Sameuden suhteen mittaustulokset ovat pääasiassa samansuuruisia mittauserpävarmuudet huomioon ottaen (kuva 10). Kuitenkin tuloksissa on myös jonkin verran poikkeamia joiden syy tulisi selvittää. Tutkimuksessa käytetylle sameuden online-mittausjärjestelmälle arvioitiin laajennettu mittauserpävarmuus 12 % ($k=2$), mikä on pienempi kuin laboratoriomittauksen ja näytteenoton epävarmuus 19 % ($k=2$) ja alittaa myös ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle esitetyn mittauserpävarmuussuosituksen 20 % (Näykki ja Väi-

sänen, 2016). Tosin tutkimuksessa todetaan, että kaikkia merkittäviä epävarmuuden osatekijöitä ei tulosten perusteella ole välttämättä otettu huomioon kiintoaineen ja sameuden epävarmuusarvioissa. Mittalaitteille ei ollut tehty havaintopaikkakohtaista paikalliskalibrointia, mutta sitä suositeltiin käytettäväksi sameuden ja kiintoaineen mittauksessa; jälkimmäisen osalta myös mittalaitteen valmistajan ohjeiden mukaisesti. Lisäksi sameuden online-mittauksen harhan arvioinnissa oli käytetty laitevalmistajan ilmoittamaa tarkkuustietoa. Laitevalmistajan ilmoittamiin tietoihin ei tulisi luottaa kritiikittä (Björklöf, Näykki ja Väisänen 2016). Paikalliskalibroinnin tärkeydestä mainitaan muun muassa lähteissä Arola (2012) ja Tattari, Koskiahio ja Tarvainen (2015). (Ojanen-Saloranta, 2016.)



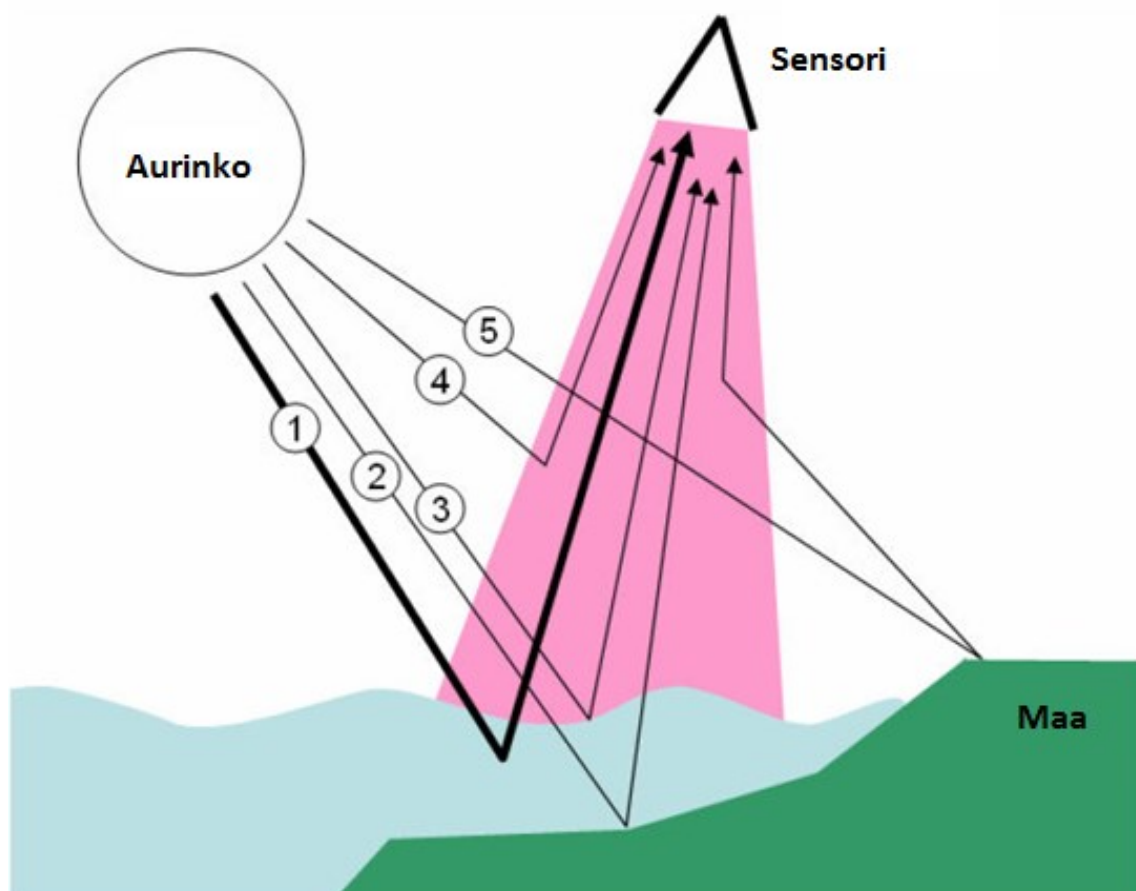
Kuva 10. Online- ja laboratoriomittausten ero. (Ojanen-Saloranta, 2016)

5 Muita sameuden mittausmenetelmiä

Jatkuvatoimisten mittausten lisäksi keskeisiä tulevaisuudessa enenevissä määrin käytettäviä teknologioita ympäristön seurannassa ovat kaukokartoitus, mallinnus, kansalaishavainnointi ja erilaiset autonomiset mittausalustat (Ympäristöministeriö, 2011).

5.1 *Kaukokartoitus ja mallinnus*

Kaukokartoitus voidaan määritellä tieteeksi, jossa mitataan kohdetta ja sen ominaisuuksia ilman fyysistä yhteyttä mittarin ja kohteen välillä. Yleensä mittaukset perustuvat elektromagneettiseen säteilyyn (UV, näkyvä valo, infra puna ja mikroaallot). Mittalaite tallentaa kohteen heijastamaa tai lähettämää säteilyä ja signaalista pystytään päättämään mitattavan suureen arvo. Passiiviseen sensoriin tulevat säteilyn komponentit on esitetty kuvassa 11. Tekniikan keskeinen etu on mittalaitteen ja mittauskohteen suuri välimatka, mikä mahdollistaa suurten alueiden toistuvan mittaamisen helposti. Sameuden mittaamiseen käytetään tyypillisesti yhtä sädettä näkyvän valon alueella tai lähellä infrapuna-aluetta. (Koponen, 2006.)



Kuva 11. Passiiviseen sensoriin tulevat säteilyn komponentit (lukualue merkattu vaaleanpunaisella). (1) Vesimassasta kumpuava säteily. (2) Pohjan heijastama säteily. (3) Veden ja ilman rajapinnan heijastama säteily. (4) Ilmakehän sironnasta heijastunut säteily. (5) Ilmakehän läheisistä kohteista heijastama säteily. (Koponen, 2006)

SYKE määrittää kaukokartoituksella satelliittikuvista ja -datasta lumipeitettä, pintalämpötiloja, sameutta, a-klorofylliä ja pintalevälauttoja. Maailmalla on tutkittu myös muun muassa kiintoainetta, kemiallista (COD) ja biologista hapenkulutusta (BOD) ja liukoista orgaanista ainesta (DOM) (Xili *et al.*, 2011). Toiminta on kustannustehokasta pitkälle automatisoidun esiprosessointiketjun johdosta ja tulosten luotettavuus paranee havaintojen suuren määrän takia. Yksittäisen pisteen mittaustulos ei ole yhtä tarkka kuin laboratorioanalyysissä, mutta kokonaiskuva vesistöstä taas on parempi. Tällä hetkellä veden sameutta mitataan NASAn MODIS-instrumentilla, joka on elinkaarensa loppupuolella ja sen aineistossa on enenevässä määrin ongelmia. Lähitulevaisuudessa otetaan käyttöön

ESAn Sentinel-sarjan satelliittiaineistot, jotka tuovat huomattavaa parannusta sameuden kaukokartoitukseen. (Suomen ympäristökeskus, 2017; Barnes ja Hu, 2016.)

Kaukokartoitus tapahtuu optisilla instrumenteilla, minkä takia sen suurin heikkous lie-
nee mahdollisuus mitata vain aineita, jotka aiheuttavat sirontaa tai absorboivat optista
säteilyä. Tämä tarkoittaa, että monia tärkeitä parametreja kuten raskasmetallit, ei pystytä
mittaamaan optisilla laitteilla. Lisäksi niidenkään parametrien osalta, joita kaukokartoi-
tuksella pystytään määrittämään, ei ole laajasti hyväksyttyjä lähestymistapoja tai yksi-
mielisyyttä vedenlaatua parhaiten kuvaavista parametreista (Michalak, 2016). Toinen
merkittävä haaste on ilmakehän vaikutus mittauksiin ja tämän vaikutuksen tarkka kor-
jaaminen soveltuvilla algoritmeilla. Ilmakehän vaikutuksen lisäksi kaukokartoitusdata
vaatii monesti myös muita korjauksia kuten geometrinen korjaus ja radiometrinen kor-
jaus. Pilvisinä päivinä tai jään peittämistä vesistöistä mittaus ei onnistu ollenkaan ja
satelliitit eivät lennä Suomen yli joka päivä. Kaukokartoitusdataa voidaan käyttää yh-
dessä in situ -mittausten kanssa, jolloin saadaan tarkempi kokonaiskuva ja voidaan ka-
libroida kaukokartoitusta (Petersen *et al.*, 2008). Kaukokartoitusdatasta voidaan mallin-
nuksen avulla tutkia mielenkiinnon kohteena olevia parametreja laajoilla alueella ja
malleja voidaan kehittää koneoppimisen algoritmeilla. (Koponen, 2006; Sriwongsita-
non *et al.*, 2011; Xili *et al.*, 2011.)

5.2 Kansalaishavainnointi

Kansalaishavainnointi pohjaa tarpeeseen hyödyntää kolmatta sektoria eli kansalaisia ja
vapaaehtoisia tiedon tuottamisessa. Tällaista kolmannen sektorin tuottamaa tietoa on
mahdollista saada suuria määriä kustannustehokkaasti ja ilmiön eri muodot ovat yleis-
tymässä maailmanlaajuisesti. Älypuhelinien, tietoverkkojen ja sovellusten kehitys ovat
tuoneet aivan uusia ulottuvuuksia ja mahdollisuuksia kansalaishavainnointiin. Kansa-
laishavainnoinnilla voi olla tiedon tuottamisen lisäksi positiivisia vaikutuksia yhteisöis-
sä ja yhteiskunnassa. Positiivisia sosiaalisia vaikutuksia ovat muun muassa ihmisten
osallistumisen mahdollistaminen ja ihmisten tietoisuuden lisääminen. Kansalaishavain-
noinnin kirjo on moninainen, mikä vaikeuttaa sen vaikuttavuuden arviointia yleisellä

tasolla. Viimeaikainen suuntaus on ollut kansalaisista tiedon tuottajina kohti kansalaisia tieteen tekijöinä. Tarvitaan kuitenkin lisää tutkimusta kansalaishavainnoinnilla saavutetuista positiivista ympäristövaikutuksista ja tapaustutkimuksia kansalaishavainnoinnilla tuotetun datan käytöstä päätöksenteossa. Tyypillisiä ongelmia vapaaehtoisten tuottaman tiedon kanssa ovat laadunvarmistus ja koordinointi. Kalliiden ja monimutkaisten mittalaitteiden käyttö ei yleensä ole mahdollista, mutta myös edullisilla ja yksinkertaisilla mittalaitteilla on mahdollista saada käyttökelpoista tietoa. Näykki *et al.* (2014) esittävät hyvän esimerkin veden sameuteen liittyvästä kansalaishavainnoinnista, jossa yksinkertaisella laitteella ja puhelimen kameralla saadaan hyödyllistä, joskin vielä viralliseen tarkkailuun kelpaamatonta tietoa. (Conrad ja Hilchey, 2010; Burgos *et al.*, 2013; Breuer *et al.*, 2015; Dickinson *et al.*, 2012; Shelley *et al.*, 2013.)

5.3 Vaihtoehtoisia mittausalustoja

Kappaleessa 4 kerrottiin automaattisista mittauksista ja mainittiin mittausasemien sijoittamisesta erilaisille alustoille kuten laivoihin ja poijuihin. Robotiikan myötä on kehitetty myös huomattavasti pienempiä ja ketterämpiä mittauslustoja, jotka voivat liikkua kauko-ohjauksella, ohjelmoitua reittiä tai käyttää erilaisia algoritmeja päästölähteiden jäljittämässä. Liikkuvia mittausalustoja on erilaisia ja ne voidaan jakaa kategorioihin. Yleisiä lyhenteitä joihin törmää julkaisuissa ovat AUV (autonomous underwater vehicle), ROV (remotely operated vehicle) ja UAV (unmanned aerial vehicle). Erilaiset autonomiset mittausalustat ovat suorittaneet mittauksia valtamerien syvänteissä, aktiivisissa tulivuorissa ja vaurioituneissa ydinvoimaloissa. Hyödyntämällä autonomisia mittausalustoja yhdessä erilaisten etsintäalgoritmien kanssa pystytään paikallistamaan päästölähteitä. Algoritmit voivat perustua esimerkiksi gradientteihin, Fisherin matriiseihin tai vaikka ”infotaksiaan” (entropian vähenemisen maksimointi) (Vergassola *et al.*, 2006; Moreno-Salinas *et al.*, 2016). (Dunbabin ja Marques, 2012; Bayat *et al.*, 2017; Suh ja Oh, 2013; Glasgow *et al.*, 2004)

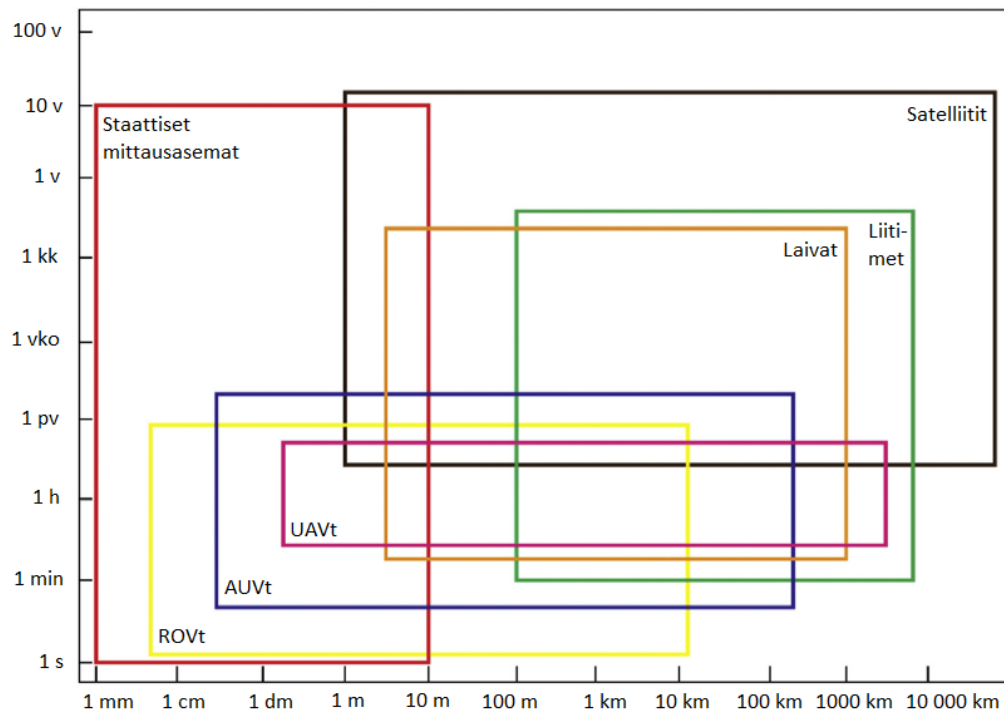
6 Toimintamallin soveltuvuus muihin jatkuvatoimisiin mittauksiin

Työn yhtenä tavoitteena on arvioida jatkuvatoimisiin mittauksiin kehitettävän toimintamallin soveltuvuutta muiden parametrien mittaamiseen sameuden lisäksi. Periaatteessa toimintamalli soveltuu kaikenlaisiin jatkuvatoimisiin mittauksiin, kunhan seuraavat vaatimukset täyttyvät. Parametri pitää pystyä mittaamaan virtaavasta tai stationäärisestä näytteestä ilman näytteen esikäsittelyä kohtuullisen nopeasti (sekunneissa), on olemassa parametrin mittaamiseen soveltuva anturi/mittalaite, joka on mahdollista asentaa kenttäolosuhteisiin ja mittaussuureelle on olemassa riittävän luotettavia ja stabiileja standardiliuoksia. Mittausaseman tulee myös olla läpivirtaustyyppinen, mikä mahdollistaa kontrollinäytteiden mittaamisen ja virtausten hallinnan. Läpivirtaustyyppiset mittalaitteet ovat harvinaisempia kuin kohteeseen sijoitettavat anturit, mutta antureille voidaan rakentaa läpivirtaustankki tai -putki (kuva 5 a). Rakennettaessa läpivirtauskennoa tulee tilavuudet pitää mahdollisimman pieninä jätteen synnyn ja virrankulutuksen minimoimiseksi. Suurelle osalle luonnonvesistä määritettävistä analyyteistä kokonaisfosforia ja kokonaistyppeä lukuun ottamatta löytyy mahdollinen optinen tai potentiometrinen mittalaite (Kahiluoto, 2015; Ysi.com, 2017; Pellerin *et al.*, 2016; Sui, 2013). Jopa metallien, bakteerien ja fosfaatin määrittäminen voisi tulevaisuudessa onnistua tällä toimintamallilla (Blomberg von der Geest *et al.*, 2012; Rautiainen, 2017; Højris *et al.*, 2016; Jia *et al.*, 2016).

7 Ympäristön seurannan kokonaiskuva tulevaisuudessa

Kirjallisuusosassa on tähän mennessä käsitelty ympäristön tilan seurannan syitä, tavoitteita ja vaatimuksia sekä esitelty käytettävissä olevia tekniikoita toteuttaa seuranta. Jo nykyään ja tulevaisuudessa kasvavassa määrin, seurantoja tullaan tekemään erilaisia tekniikoita käyttäen ja aikaisempaa tietoa hyödyntäen, riittävän alueellisen ja ajallisen kattavuuden saavuttamiseksi (kuva 12). Spesifisyyden ja kattavuuden suhteen joudutaan

tekemään kompromisseja (Michalak, 2016). Eri tekniikoita ja aiempaa dataa käytettäessä tiedon luotettavuuden tunteminen ja epävarmuuksien merkitys korostuu entisestään. Työn käytännöllisessä osassa suunniteltava mittausasema sijoittuu kuvassa 12. staattisten mittausasemien laatikkoon, eli sen ajallinen resoluutio on erittäin hyvä, mutta alueellinen ei niinkään. Parempi ajallinen resoluutio voidaan saavuttaa sijoittamalla mittausasema liikkuvaan alustaan kuten laivaan (Petersen *et al.*, 2011; Petersen, 2014). Mittausasema on rakenteeltaan suhteellisen raskas ja kuluttaa huomattavasti enemmän sähköä kuin yksittäiset anturit, mikä rajaa pienemmät mittausalustat pois mahdollisista sijoituskohteista. Nilssen *et al.* (2015) esittävät artikkelissaan mallin integroituun ympäristön kartoittamiseen ja monitorointiin hyödyntäen aikaisempaa tietoa ja erilaisia tiedonkeruuvälineitä. Käytännössä edellä mainitun kaltaisen kartoituksen ja monitoroinnin toteuttaminen onnistuu hyvin pienemmässä mittakaavassa, kuten yksittäisissä tutkimuksissa tietyille parametreille, mutta on todella haastavaa suurille alueille, joissa toimijoilla on eri intressejä. (Nilssen *et al.*, 2015; Carlile, 2004; Elliot, 2014; Leslie ja McLeod, 2007.)



Kuva 12. Eri seurantateknologioiden alueellisia ja ajallisia resoluutioita (Nilssen *et al.* 2015).

Ilmaston ja merien monitoroinnin osalta on olemassa järjestelmiä, jotka tuottavat mittauksia useilla kuvassa 12 ja aiemmin tässä työssä mainituilla tekniikoilla. Esimerkkejä tällaisista järjestelmistä ovat muun muassa yli 3800 vapaasti kelluvan poijun ARGO-järjestelmä, maailman ilmatieteen järjestön (WMO) globaali tarkkailujärjestelmä GOS, UNESCO:n osana toimivan hallitusten välisen merentutkimuskomission (IOC) globaali merentarkkailujärjestelmä (GOOS) ja Australian kansallinen merentarkkailujärjestelmä (IMOS). Edellä mainitun kaltaisten mittausjärjestelmien laadunvarmistuksessa on kuitenkin kehittämisen varaa. (Bartlett ja Celliers, 2016.)

Tehdyn kirjallisuustutkimuksen perusteella näyttää siltä, että tulevaisuudessa vesistöjen tilaa tullaan seuraamaan enenevässä määrin sensoriverkoilla, kaukokartoituksella ja kenttämittauksilla. Laboratoriotoiminta ei ole lähiaikoina katoamassa mihinkään laboratoriomenetelmien kypsästä tilasta ja uusien teknologioiden rajoitteista johtuen, mutta laboratoriotoiminnan rooli tulee kehittymään rutiiniseurannoista kohti muilla tekniikoilla havaittujen muutosten ja poikkeamien tarkempaa tutkimista sekä uusien tekniikoiden laadunvarmistajana toimimista. Tulevaisuudessa voitaisiin toteuttaa pilvipalveluna järjestelmä, jossa laajoja alueita mitataan kaukokartoituksella ja strategisesti sijoitetuilla hierarkkisilla sensoriverkoilla. Järjestelmän hallinta ja reaaliaikainen seuranta onnistuisivat pilvipalvelun kautta sekä lisäksi tulokset tallentuisivat monitasoiseen tietokantaan mahdollistaen tulosten automaattisen käsittelyn, julkaisun ja raakadatan tutkimisen jälkeenpäin. Hallinta voisi tapahtua pilvipalvelussa olevan SCADA-tyyppisen karttapohjaisen käyttöliittymän kautta. Järjestelmässä olisi automaattisen laadunvalvonnan lisäksi hälytykset sekä toimintavikojen että poikkeuksellisten tulosten varalle, jolloin vaadittavat toimenpiteet voitaisiin suorittaa mahdollisimman pian. Kaukokartoituksen ja hierarkiassa alempana olevien sensorien tuloksia voitaisiin verrata ja kalibroida tässä työssä kehitettävän mittausaseman kaltaisten raskaampien ja tarkempien mittausasemien tuottamilla luotettavammilla tuloksilla. Mittaustuloksia voitaisiin käyttää mallintamisessa, jonka avulla voitaisiin paikata ajallisia ja alueellisia aukkoja järjestelmässä. Merentutkimuksen osalta kehittyneempiä mittausjärjestelmiä voitaisiin sijoittaa soveltuvia reittejä säännöllisesti kulkeviin kauppa- ja matkustajalavoihin kuten on jo tehtykin. Mittausjärjestelmä on fyysisesti melko kookas ja vaatii toimiakseen verkkovirtaa ja riittävän suuren suojarakennuksen. Järjestelmän skaalaaminen pienempään mittakaavaan olisi

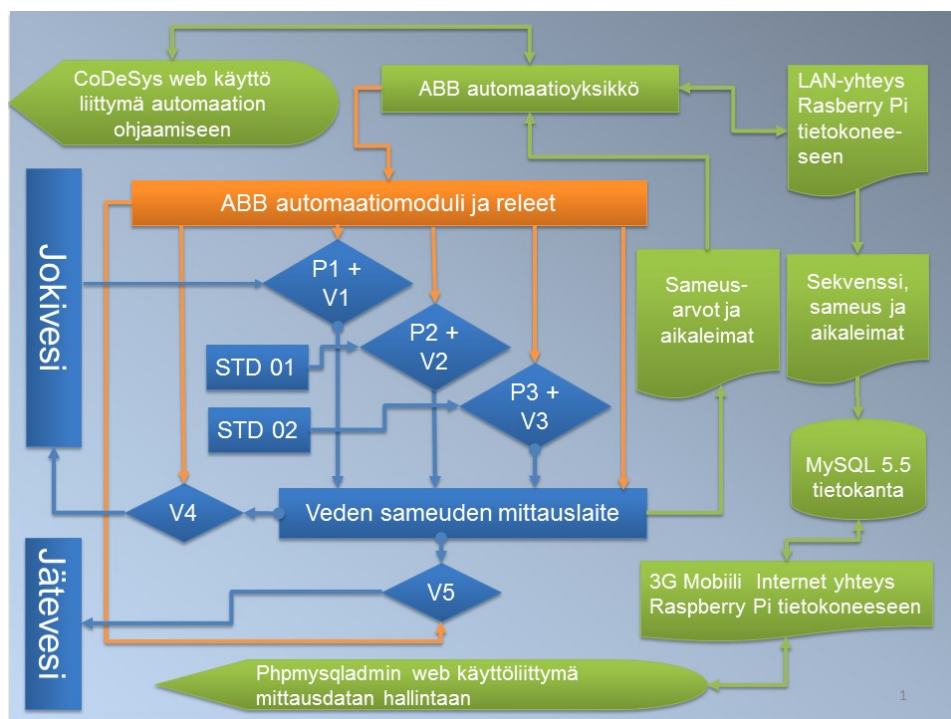
suotavaa monelta kantilta katsottuna. Pienemmillä virtauksilla tarvittaisiin vähemmän standardiliuoksia ja näin syntyisi vähemmän jätettä. Myös virrankulutus pienenesi ja asema voisi mahdollisesti toimia akuilla ja aurinkopaneeleilla. Automaattisen mittaus-epävarmuuslaskennan periaatetta voidaan soveltaa myös muiden parametrien epävarmuuden arvioinnissa ja käytön rajoitteet tulevat lähinnä saatavilla olevista standardiliuoksista ja mittalaitteista.

Soveltava osa

Soveltavan osan tavoitteena on suunnitella ja rakentaa jatkuvatoiminen veden sameuden mittausasema automaattisella laadunvarmistuksella ja testata rakennetun mittausaseman toimintaa validointi- ja käyttökokeilla. Mittausaseman rakenne suunnitellaan aikaisemman järjestelmän pohjalta uudestaan ja automaatiojärjestelmän määrittelyt toimitetaan koodauksesta vastaaville henkilöille. Tarvittavat komponentit hankitaan hyödyntäen mahdollisuuksien mukaan vanhan mittausaseman osia. Suunniteltu järjestelmä rakennetaan ja toiminta varmistetaan kytkentöjen ja tiiveyden osalta ennen varsinaisten kokeiden aloittamista. Mittausjärjestelmää testataan suorittamalla toistomittauksia jokivedestä ja synteettisistä standardiliuoksista, sekä tekemällä aseman normaalia toimintaa paremmin vastaava käyttökoe. Tuloksista arvioidaan mittausjärjestelmän toiminnan luotettavuutta, mittalaitteiden suorituskykyä ja konseptin toimintaedellytyksiä sekä veden sameudelle että muille vedenlaadun parametreille.

8 Järjestelmän suunnittelu

Suunnittelun pohjana toimi SYKEN ensimmäinen versio automaattisesta sameuden mittausjärjestelmästä, jonka rakenne on esitetty suuntaa-antavasti kuvassa 13.



Kuva 13. Ensimmäisen sukupolven automaattinen sameuden mittausjärjestelmä (virtaukset sinisellä, automaatio oranssilla ja tietoliikenne vihreällä).

Kuvassa 13 esitettyä mittausjärjestelmää testattiin Vantaanjoessa Myllymäellä 2014–2016, mutta sen toimintaa varjostivat haastavat olosuhteet ja käytön aikana ilmenneet rakenteelliset ongelmat. Ongelmia aiheuttivat muun muassa laitteiston likaantuminen, sääolosuhteet, standardiliuosten kasautuminen, virransaannin luotettavuus ja riittävyys sekä automaatiojärjestelmän muokkausmahdollisuuksien puute. Lisäksi aseman etäisyys laboratoriosta vaikeutti käytännön huoltotoimenpiteiden suorittamista, validointikokeita ja vertailunäytteiden ottoa.

8.1 Järjestelmän rakenne

Järjestelmä suunniteltiin ABBn 4690 sameusmittarin ympärille, joka on mittausperiaatteeltaan nefelometrinen, läpivirtaustyyppinen ja ISO 7027 -standardin mukainen. Pumppujen lukumäärässä päädyttiin kolmeen, aikaisemmassa versiossa käytetyn viiden sijasta. Standardiliuosten sekoitus oli aikaisemmin ratkaistu sijoittamalla tasapohjaisiin säiliöihin uppopumput, joiden avulla standardiliuoksia sekoitettiin pumppaamalla poh-

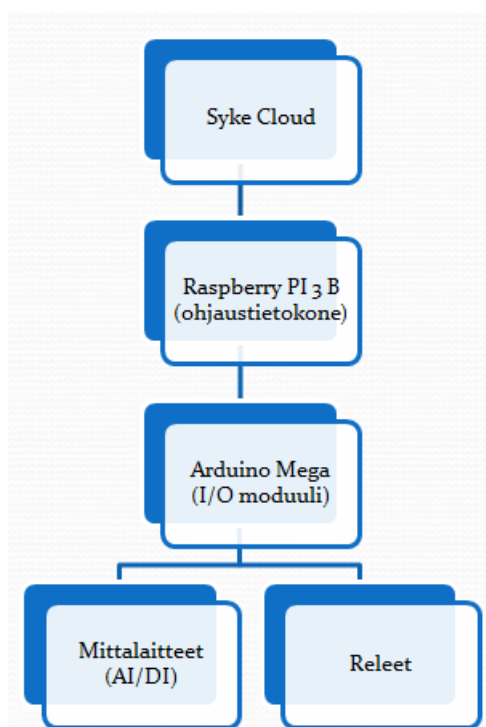
jalta pinnalle. Säiliöiden muodosta johtuen formatsiinia kasautui sekoituksesta huolimatta säiliöiden pohjien laiduille. Standardisäiliöt päätettiin vaihtaa kartionmallisiin ja hoitaa sekoitus samoilla pumpuilla kuin standardiliuosten pumppaus sameusmittarille. Näin saatiin vähennettyä tarvittavien pumppujen määrä kolmeen, mutta vastavuoroisesti tarvittiin kaksi venttiiliä lisää. Standardisäiliöihin lisättiin pinnankorkeusanturit, joiden pääasiallinen tehtävä on hälyttää, kun pinnankorkeus laskee määrätyn tason alle. Jätesäiliöön taas lisättiin pinnankorkeusanturi ja hälytys liian suuresta pinnakorkeudesta ylivuotojen välttämiseksi. Molempiin poistolinjoihin lisättiin virtausmittarit, mikä mahdollistaa tilavuusvirtojen tarkkailun ja virtaustenhallinnan varmistamisen. ABBn sameusmittarille suositeltu tilavuusvirta on 0,5-1,5 l/min ja virtauksen tulisi olla laminaarista (ABB, 2014). Virtaus on laminaarista, kun Reynoldsin luku on alle 2000 (Mäkelä *et al.*, 2010) tai alle 2300 (Schlichting ja Gersten, 2017). Reynoldsin luku putkivirtauksessa lasketaan yhtälöllä 8,

$$Re = \frac{D \cdot v \cdot \rho}{\mu} \quad (8)$$

jossa D on putken sisähalkaisija, v on virtausnopeus, ρ on fluidin tiheys ja μ fluidin dynaaminen viskositeetti. Reynoldsin lukujen tarkastelussa suositeltu 1 l/min virtaus (ABBn suositellun alueen keskipiste) on laminaarinen 9,5 mm sisähalkaisijalla (Reynoldsin luku noin 2230), mutta ei enää sisähalkaisijalla 6 mm (Reynoldsin luku noin 3530). Käytettäväksi putkikoon sisähalkaisijaksi valittiin osittain laitteiden liitännöjen takia 9,5 mm ja materiaaliksi PVC-letku. Lisäksi järjestelmään liitettiin ultraäänivirtausmittari sekä vertailun vuoksi myös toinen sameusmittari suomalaiselta Optoseveniltä. Optosevenin sameusmittari päätettiin sijoittaa ABBn mittalaitteen jälkeen ja uusi virtausmittari kahden sameusmittarin väliin. Optosevenin mittalaitteella voidaan käyttää tilavuusvirtoja 0,1 l/min ylöspäin. ABBn mittarin poistoletku ja siten myös Optosevenin syöttöletku ovat sisähalkaisijaltaan 6 mm, joten virtauksessa esiintyy jonkinasteista turbulenttisuutta. Kokeissa mitatut virtausnopeudet olivat hieman alle 1 l/min, joten virtaus myös Optosevenin laitteella on ollut todennäköisesti enintään transienttialueella eikä täysin turbulenttista. Järjestelmän lopullinen rakenne on esitetty liitteessä 1 (SFS-EN ISO 10628-1, 2014; SFS-ISO 14617-6, 2004).

8.2 Automaation ja tiedonsiirron suunnittelu

Automaation ja tiedonsiirron osalta päätettiin luopua aikaisemmassa versiossa käytetyistä ABBn järjestelmistä ja rakentaa sen sijaan oma järjestelmä SYKE Cloud – instrumenttialustan pohjalle. ABBn logiikan tilalle haluttiin avoimen lähdekoodin vaihtoehto ja suunnitelmana oli käyttää I/O-moduulina Controllinoa (Controllino.biz, 2017). Controllinolle ei kuitenkaan ollut saatavilla ajureita, jotka olisivat mahdollistaneet halutun kaltaisen etäohjaamisen sarjaportin kautta, joten päädyttiin käyttämään Arduino Megaa (Arduino.cc, 2017). Automaatiojärjestelmä on esitetty lohkokaaviona kuvassa 14.



Kuva 14. Lohkokaavio mittausaseman automaatiosta.

Automaatiojärjestelmän tehtävänä on suorittaa ohjelmoituja sekvenssejä määrätyillä aikaväleillä. Sekvenssit sisältävät halutun määrän askelia, joiden kesto voidaan myös määrittää. Toimivia sekvenssejä ja etenkin askelten kestoja on mahdoton määrittää suunnitteluvaiheessa, joten järjestelmään haluttiin mahdollisuus ohjelmoida ja muokata sekvenssejä etäkäyttöisesti joustavuuden lisäämiseksi. Alla taulukossa 1 on esimerkki

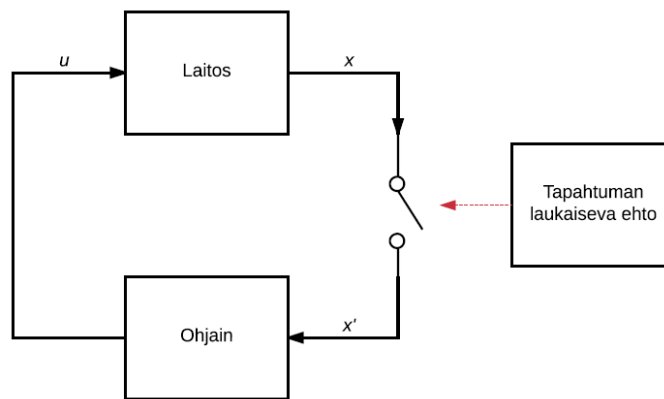
näyteveden mittaamiseen käytettävästä sekvenssistä. Sisääntuloissa 1 = luetaan tulos ja 0 = ei lueta. Ulosmenoissa 1 = virtaa releeltä ja 0 = ei virtaa releeltä.

Taulukko 1. Esimerkkisekvenssi näytteen mittaamiseen (lyhenteet selitetty liitteessä 1).

Askel	Askeleen kesto (s)	Sisääntulot						Ulosmenot									
		Sameusmittari	FI1	FI2	LIA1	LIA2	LIA3	P1	P2	P3	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
1	30	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0
2	5	1	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0
3	5	1	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0
4	5	1	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Esimerkkisekvenssejä kirjoitettiin useisiin tilanteisiin sanallisten kuvausten kanssa ja niitä esiteltiin koodauksen toteuttaneille henkilöille. Järjestelmään haluttiin mahdollisuus useiden sekvenssien ohjelmointiin ja mahdollisuus määrittää jokaiselle sekvenssille suoritusväli esimerkiksi 120 minuutin välein alkaen 2017-06-01-12:00:00 ja päättyen 2017-06-30-23:59:59. Järjestelmään haluttiin myös sähköposti tai tekstiviestihälytykset standardi- ja jäteliuosten pinnakorkeuksiin ja häiriötilanteisiin liittyen. Tuloksia pitää pystyä tallentamaan tietokantaan, jossa pitää pystyä erottamaan eri standardiliuosten mittaukset toisistaan ja rutiininäytteiden mittauksista esimerkiksi eroavilla tunnistilla.

Säätötekniikan kannalta automaatiojärjestelmää voidaan tapahtumapohjaisena ohjauksena (Event-triggered control). Toisin kuin perinteisemmissä periodisissa järjestelmissä, joissa ohjaussignaali u päivitetään ohjaimelle tulevien signaalien x perusteella jokaisessa ohjaimen syklissä, tapahtumapohjaisessa ohjauksessa ohjaussignaali päivitetään vain tapahtuman laukaisevan ehdon täytyttyä. Tapahtuman laukaisevat ehdot ovat tässä järjestelmässä ainakin toistaiseksi käytännössä askelten ja sekvenssien ajastimia. Tapahtumapohjaisen ohjauksen toimintaperiaate on esitetty alle kuvassa 15. (Heemels *et al.*, 2012; Heemels *et al.*, 2013; Araújo *et al.*, 2011.)



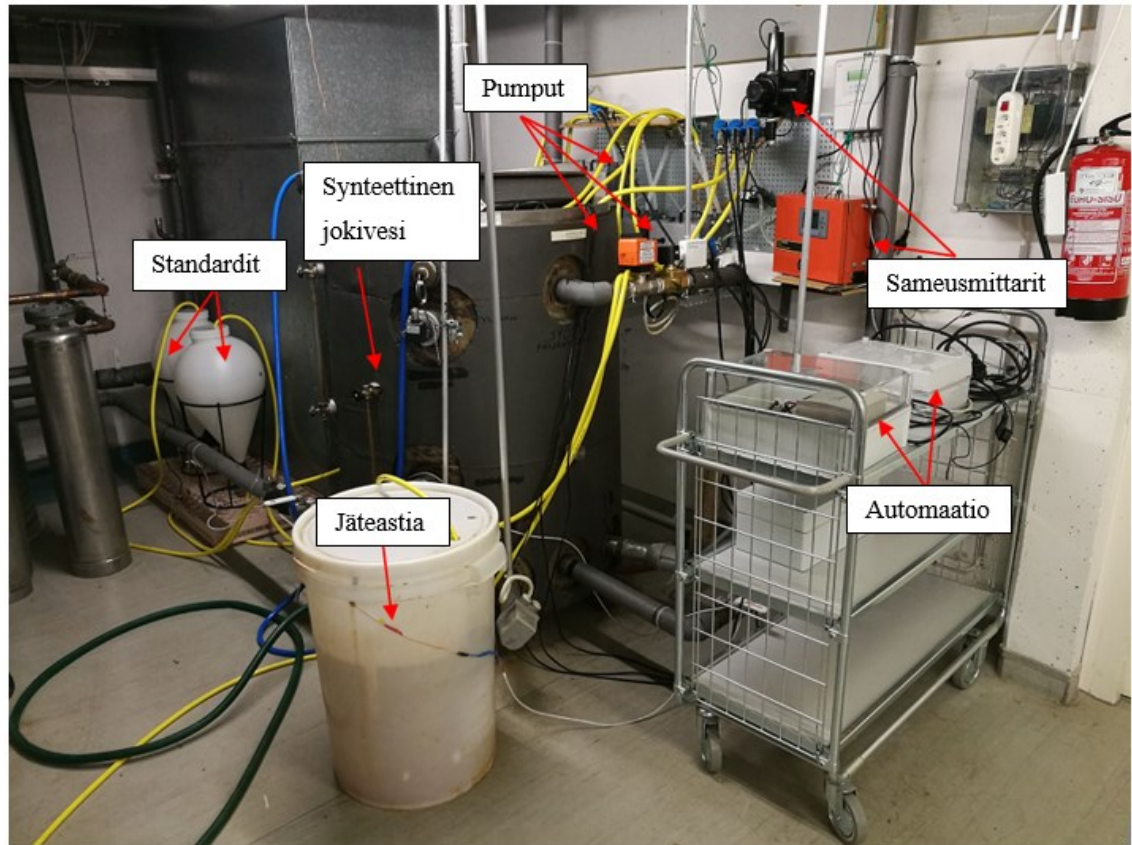
Kuva 15. Tapahtumapohjaisen ohjauksen toimintaperiaate (Heemels et al., 2013).

SYKE Cloudin ja AutoMUKitin ohjelmoijien kanssa pidettiin palaveri, jossa todettiin, että järjestelmien yhdistäminen ei onnistu diplomityön asettamassa aikataulussa. Päätettiin, että AutoMUKitin toimintaa demonstroidaan manuaalisesti prototyypiversiolla ja järjestelmien yhdistäminen tehdään myöhemmin vuoden 2017 aikana.

9 Mittalaitteiston rakentaminen ja testaus

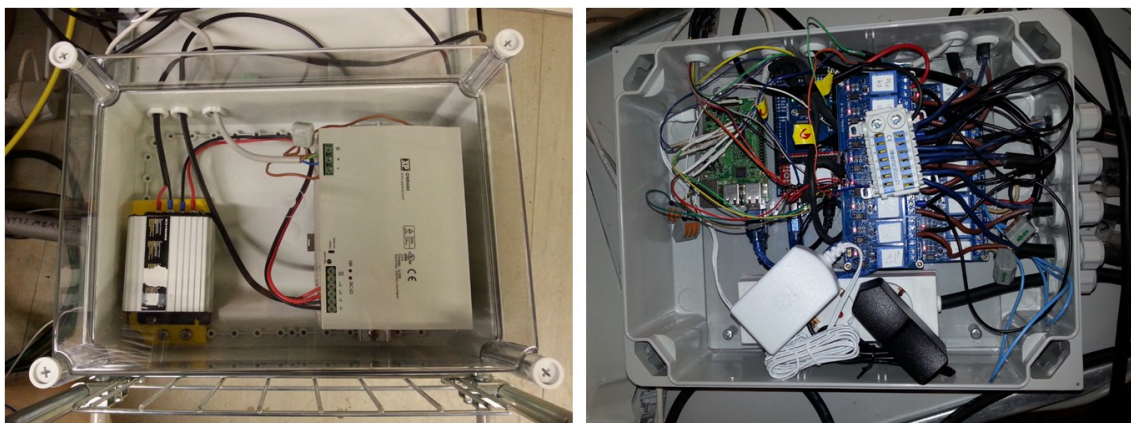
9.1 Laitteiston rakentaminen

Mittalaitteisto rakennettiin vanhan kala-altaiden veden lämpötilansäätöön käytetyn 1 m³ tankin ympärille, joka simuloi koejärjestelyssä mitattavaa luonnonvesistöä. Tankin ympärillä oli jäljellä vanhaa instrumentointia ja putkia, jotka toisaalta rajoittivat kulkua, mutta myös auttoivat letkujen ja johtojen ohjaamisessa. Kuva järjestelmästä löytyy alta (kuva 16) ja järjestelmän osat lisätietoineen on taulukoitu liitteessä 1.



Kuva 16. Valmis mittausjärjestelmä.

Automaatiojärjestelmä sijoitettiin kahteen erilliseen suojakoteloon, joista toiseen tuli virtalähde ja 24 V/12 V tasavirtamuuntaja (kuvassa 18 vasemmalla) ja toiseen ohjaustietokone, I/O moduuli, 4G modeemi ja 16 relettä (kuvassa 17 oikealla). Tasavirtamuuntajalle suunniteltiin ja 3D-tulostettiin muovinen sovitekappale, jotta välttyttiin poraamasta reikiä IP-luokiteltuun suojakoteloon. Ohjaustietokoneen, I/O moduulin ja modeemin virtalähteet sijoitettiin samaan koteloon itse laitteiden kanssa, mutta releille 12 VDC ja 24 VDC virrat tulivat erillisestä kotelosta.



Kuva 17. Virtalähdekotelo ja automaatiokotelo avattuina.

Kuvassa 16 näkyvän synteettisen jokivesitankin sekoitus toteutettiin kolmella vanhasta mittausasemasta ylijääneellä pumpulla niin, että kaksi pumpuista kierrätti vettä tankin ympäri ja yksi pumppasi vettä tankin pohjalta pinnalle. Nämä pumput saavat virtaa erilisistä virtalähteistä, eikä niitä ohjata automaatiojärjestelmällä, vaikka ohjaaminen olisi mahdollista.

Arduinon analogiset tulokanavat käyttävät 10 bittistä muuntajaa, joka palauttaa arvoja 0 – 1023 väliltä vastaten sisään tulevaa jännitettä (0-5 V). Alun perin jokaiselle erilaiselle analogiselle/digitaliselle laitteelle oli omat laitetypypinsä SYKE Cloudissa. Laitetyyppeihin koodattiin sisälle laitteille määritetyt muuntoyhtälöt JavaScriptillä, jotta tulokset saatiin haluttuun yksikköön. Koodeja kirjoitettiin useille laitteille ja ne toimitettiin SYKE Cloudiin lisättäväksi, kunnes päätettiin siirtyä ratkaisuun, jossa analogisten laitteiden muuntoyhtälöt voidaan syöttää SYKE Cloudissa parametrinä laitteelle. Näin käyttäjä pystyy itse helposti muokkaamaan muuntoyhtälöitä graafisessa käyttöliittymässä, eikä jokaiselle erilaiselle analogiselle laitteelle tarvita omaa laitetyppiä sisään koodatulla muuntoyhtälöllä. (Arduino.cc, 2017.)

9.2 Laitteiston testaus

Laitteiston testaus aloitettiin ohjausjärjestelmän testaamisella, joka oli odotetusti aikaa vievää. Kaikki kytkennät testattiin järjestelmällisesti rele ja mittari kerrallaan läpi SY-

KE Cloudin kautta käyttäen apuna laitelistaa ja PI-kaaviota (liite 1). Testeissä paljastui lukuisia eriasteisia ongelmia muun muassa ohjaussekvenssien syötössä, mittareiden lukemisessa ja tulosten tallentumisessa tietokantaan. Ongelmia ratkottiin SYKE Cloudin kehittäjien kanssa testauksen edetessä järjestelmällisesti ja mahdollisimman pian niiden ilmenemisen jälkeen. Kun ohjausjärjestelmän toimintaan ja luotettavuuteen oltiin tyytyväisiä, siirryttiin tiiveyskokeisiin. Järjestelmän kaikkien linjojen tiiveys ja venttiilien toiminta testattiin vedellä ennen varsinaisia liuoksia. Yhteen aiemmassa mittausasemassa käytössä olleeseen venttiiliin jouduttiin vaihtamaan osia, koska venttiili ei avautunut kunnolla. Pumppujen tehonsäädön ja tilavuusvirtojen välille määritettiin korrelaatiot pumppaamalla vettä minuutin ajan kullakin teholla ja mittaamalla pumpatun veden tilavuus. Korrelaatioiden perusteella määritetyt asetukset antoivat halutun tilavuusvirran myös virtausmittarin tulosten perusteella. Kahteen pumpuista tilattiin ja vaihdettiin uudet moottorit, koska testeissä ilmeni aiemmasta käytöstä johtuvia vaurioita.

10 Tutkimusmenetelmät

Mittausjärjestelmän testauksessa pyrittiin käyttämään mittalaitteiden validoinnissa tehtäviä testejä ja hyödyntämään soveltuvia standardeja. Mittalaitteen testit päätettiin jakaa kahteen erilliseen kokeeseen. Ensimmäisenä suoritettiin validointiosa, jonka tuloksista haluttiin määrittää mittalaitteiden täsmällisyys, oikeellisuus, mittausepävarmuus, määrittysraja (LOQ) ja toteamisraja (LOD). Validointiosan kokeet ovat toistomittauksia useilla eri pitoisuuksilla, joten kokeet suoritettiin käytännön syistä ensin kasvattamalla pitoisuuksia ja lopuksi mittaamalla lisää pitoisuustasoilla, joilta kaivattiin lisää tietoa. Mahdollista likaantumisen aiheuttamaa ryömintää pystytään tarkkailemaan tunnettujen standardiliuosten mittaustuloksista ja toisen käytössä olevan standardiliuoksen pitoisuus pidetään tästä syystä pienenä koko mittauksen ajan. Satunnaisvirhettä kuvaava täsmällisyys arvioidaan tekemällä samasta näytteestä toistomittauksia ja systemaattista virhettä (harha, bias) kuvaava oikeellisuus mittaamalla tunnettua vertailuainetta. Täsmällisyysarvio tulee olemaan laboratorion sisäinen uusittavuus tai Näykin *et al.*, 2015 käyttämä instrumentin uusittavuus, koska uusittavuusolosuhteet ovat osittaiset (mittaukset tapahtuvat lyhyellä aikavälillä, samaa laitetta ja samaa havaintopaikkaa käyttäen). Ta-

voitteena oli että, rinnakkaismittauksia saataisiin vähintään 15 kpl jokaisella pitoisuusalueella (noin 1 FNU, 2-5 FNU, 5-10 FNU, 10-20 FNU ja 20-40 FNU). Toteamisrajalla tarkoitetaan määritettävän analyytin pienintä pitoisuutta, jolla voidaan luotettavasti todeta, että näyte sisältää määritettävää komponenttia, ja sen pitoisuus eroaa nollanäytteen pitoisuudesta merkittävästi. Määritysrajalla tarkoitetaan pienintä pitoisuutta, joka voidaan luotettavasti kvantitatiivisesti mitata ja ilmoittaa sille epävarmuusarvio. Validointiosan kokeissa mittaukset suoritettiin valvotusti yksittäisinä mittauksina, mutta samoja standardiliuoksia käytettiin useita päiviä. (Magnusson *et al.*, 2012; Ellison *et al.*, 2009; SFS-ISO 11352, 2013; CEN prEN 17075, 2017; ISO 15839, 2003)

Validointiosan lisäksi suoritettiin mittausaseman normaalia käyttöä paremmin vastaava käyttökoe, jonka tuloksista määritettiin mittausepävarmuus AutoMUKitin prototyyppi-versiolla ja tarkkailtiin ajan vaikutusta mittautuloksiin. Molempien osioiden tuloksia haluttiin myös verrata laboratorionäytteisiin, joten laboratorionäytteitä otettiin päivittäin samaan aikaan kun järjestelmä mittasi jokivettä ja standardiliuoksia. Näytteenottoa varten asennettiin oma linja samaan kohtaan mittausjärjestelmän näytteenoton kanssa. Standardiliuoksista näytteenotto tehtiin suoraan säiliöstä. Laboratorio- ja anturitulosten vertailun osalta koesuunnitelmaa voidaan pitää parittaisena, koska varsinainen kiinnostuksen kohde on todellisen pitoisuuden sijaan eri menetelmien tuottamien tulosten välinen ero. (Magnusson *et al.*, 2012; Ellison *et al.*, 2009)

Rinnakkaismittauksissa tuloksia tallennettiin 15 sekunnin ajan sekunnin välein, 5 sekunnin mediaanin ollessa yksi mittautulos. Standardiliuosten mittauksissa tallennettiin 5 tulosta sekunnissa ja mittautulos oli näiden viiden tuloksen mediaani. Samoja mittaussekvenssejä käytettiin sekä validointiosassa että käyttökokeessa.

Laboratorionäytteet analysoitiin ISO 7027 mukaisella HACH 2100AN sameusmittarilla. Kaikissa tehdyissä laboratoriomittauksissa näyte mitattiin 3 kertaa ja tuloksena ilmoitettiin näiden kolmen mittauksen keskiarvo. Laboratoriomittausten laajennettu mittausepävarmuus on Magnusson *et al.* (2012), mukaan määritettynä 0,1 FNU pitoisuusalueella 0,1-5 FNU ja 9 % pitoisuusalueella >5-40 FNU (liite 2). Sameuden standardiliuokset valmistettiin laimentamalla HACHin (246142) ja Thermo Scientificin (AC45FZ) 4000

NTU formasiinisuspensioita ionivaihdetulla vedellä. Sameuden standardiliuosten laskennallisen pitoisuuden standardiepävarmuutena käytettiin lukuarvoa 1,25 % (Kahiluoto, 2015). Synteettinen jokivesi valmistettiin sekoittamalla Vantaanjoen pohjasedimenttiä ja vesijohtovettä sopivassa suhteessa halutun sameusarvon saavuttamiseksi. Vesijohtoveteen lisäävän sedimentin massan ja sameuden välinen korrelaatio määritettiin regressioanalyysillä pienemmistä koe-eristä. Synteettisen jokiveden valmistus korrelaatioineen on esitetty tarkemmin liitteessä 3.

Mittausasemalle tehtävien testien lisäksi haluttiin tutkia käytettävien standardiliuosten stabiiliutta toistomittauksilla. Sadarin (2003) kokeissa tavallinen 2 NTU formasiini-standardiliuos säilyi suhteellisen stabiilina noin kuukauden. Samassa lähteessä tosin mainitaan alle 2 NTU standardiliuosten säilyvän stabiilina tunnin tai vähemmän. Formasiinin pitkäaikaista stabiiliutta ei ole tutkittu riittävästi. Synteettisten kontrollinäytteen stabiiliutta tutkittiin seuraamalla formasiini-standardiliuosten pitoisuutta noin kuukauden ajan laboratorio-olosuhteissa kolmella eri pitoisuudella (1, 5 ja 20 FNU) useassa astiassa pitoisuutta kohden. (Münzberg *et al.*, 2017; Sadar, 2003; Ellison *et al.*, 2009).

11 Tulokset

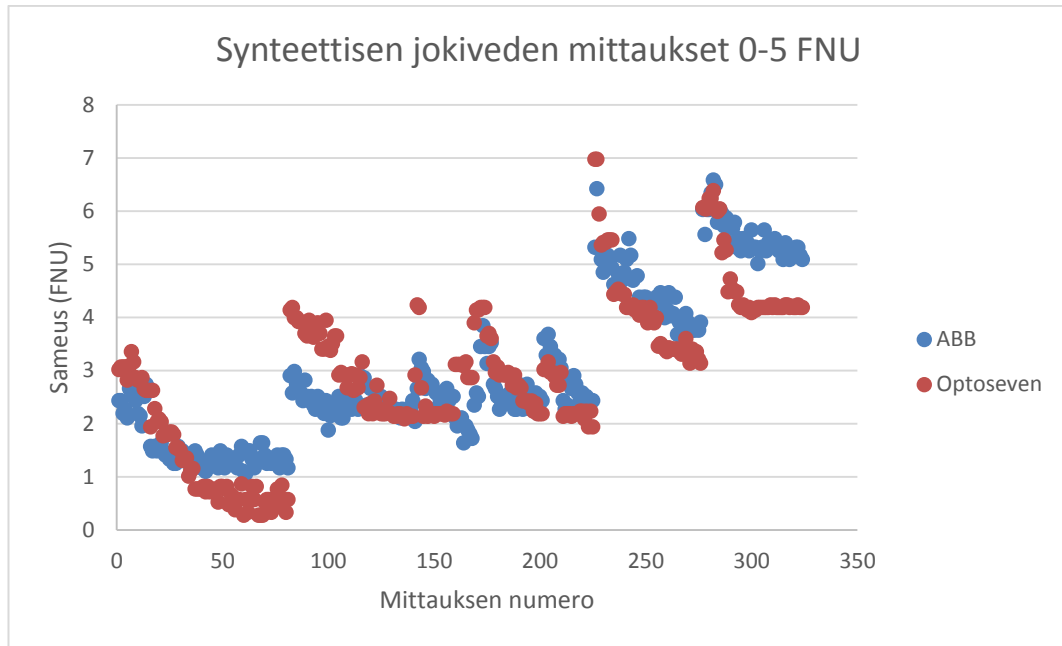
Validointikokeiden tuloksille tehtiin Hampelin harha-arvotesti ennen tulosten hyödyntämistä mittausepävarmuuden arvioinnissa. Mittaussarjassa yksi mittaustulos koostuu viidestä yksittäisestä mittauksesta. Hampelin testillä testattiin, onko edellä mainittujen viiden mittaustuloksen joukossa harha-arvoja. Jälkeenpäin huomattiin, että pelkkä siirtyminen alustavissa laskuissa käytetystä keskiarvosta robustimpaan mediaaniin olisi riittänyt harha-arvojen vaikutuksen riittävään vähentämiseen. Hampelin testissä lasketaan ensin tulosten mediaani x_{med} . Seuraavaksi lasketaan mediaanin ja yksittäisten tulosten (x_1, x_2, \dots, x_p) erotuksen itseisarvo $d_i = |x_{med} - x_i|$. Erotusten itseisarvoista määritetään mediaani eli MAD (Median Absolute Deviation). Tulos on harha-arvo, jos $d_i > 5,06 \cdot MAD$ tai $d_i > 4,5 \cdot MAD$ riippuen lähteestä. Pienemmän kertoimen käyttäminen lisää harha-arvojen löytämisen todennäköisyyttä, mutta kasvattaa myös perusteettomien

hylkäysten todennäköisyyttä. Laskuissa käytettiin kriittisen arvon laskemiseen kerrointa 5,06. Optosevenin tuloksista poistettiin harha-arvotestin perusteella noin 50 % enemmän harha-arvoja kuin ABBn tuloksista. Selviä harha-arvoja esiintyi pääasiassa 20 ja 40 FNU jokivesien mittauksissa. (Davies, 1988; Maimon & Rockach, 2005; Ellison *et al.*, 2009).

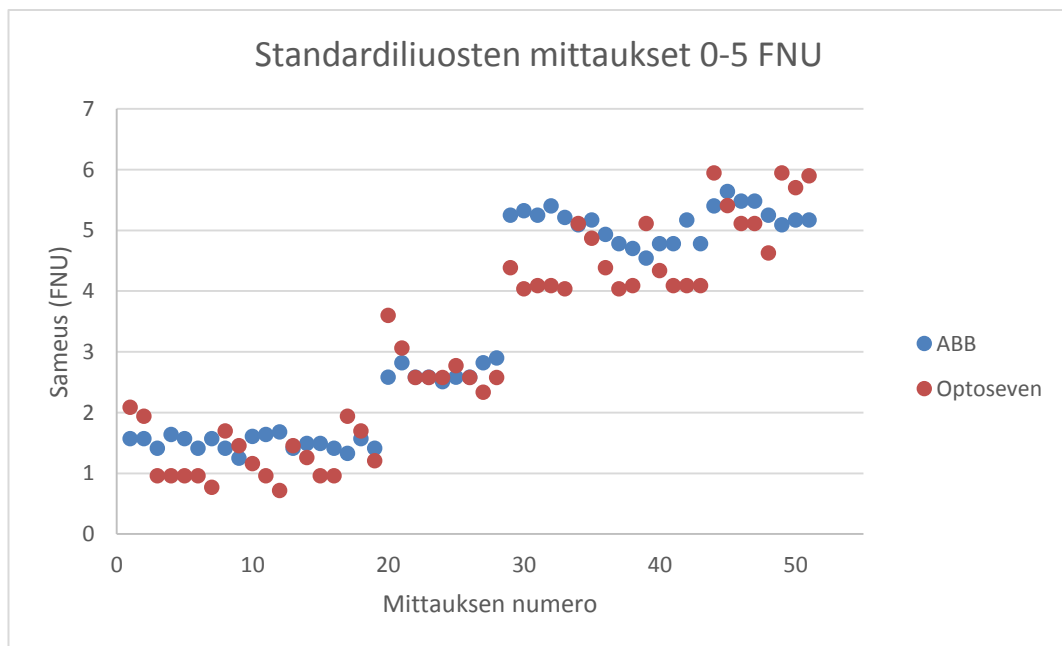
Optosevenin mittalaite toimitettiin testaukseen ilman kalibrointia FNU-yksikköön. Laitteen 4-20 mA ulostulo päätettiin muuttaa tietokantaan tallennettaessa prosentuaaliseksi 0-100 % ja muuntaa myöhemmin tunnettujen standardiliuosten ja laboratoriomittaustulosten avulla FNU-yksikköön. Muunnossa käytettiin mittaustuloksia standardiliuosten mittauksista ja jokiveden rinnakkaismittauksista, joille löytyi samaan aikaan otettu laboratorionäyte. Muunnossa käytetty data on esitetty graafisesti kuvissa 22 ja 23. Suoran yhtälöksi muodostui $y = 0,3997 \cdot x - 0,9137$, missä y on sameus (FNU) ja x on ulostulosignaali (%).

11.1 Validointikokeet

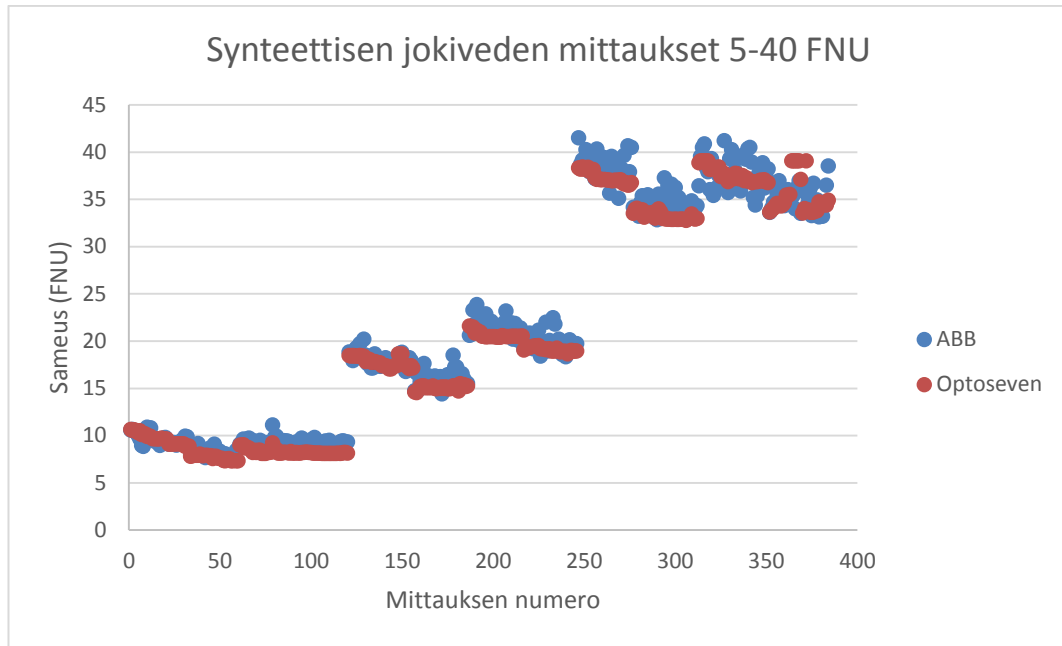
Validointikokeissa suoritettiin yhteensä 236 rinnakkaismittausta synteettisestä jokivedestä ja 121 standardiliuosten mittausta aikavälillä 3.7. -21.7.2017. Mittaukset suoritettiin yksittäisinä mittauksina työpäivän aikana satunnaisessa järjestyksessä. Tulokset on esitetty kuvissa 18–21. Laboratorionäytteitä otettiin kokeiden aikana 49 kappaletta samaan aikaan kuin mittausasema suoritti mittausta. Laboratorionäytteiden ottoajat kirjattiin ylös tulosten yhdistämistä varten. (Ellison *et al.*, 2009)



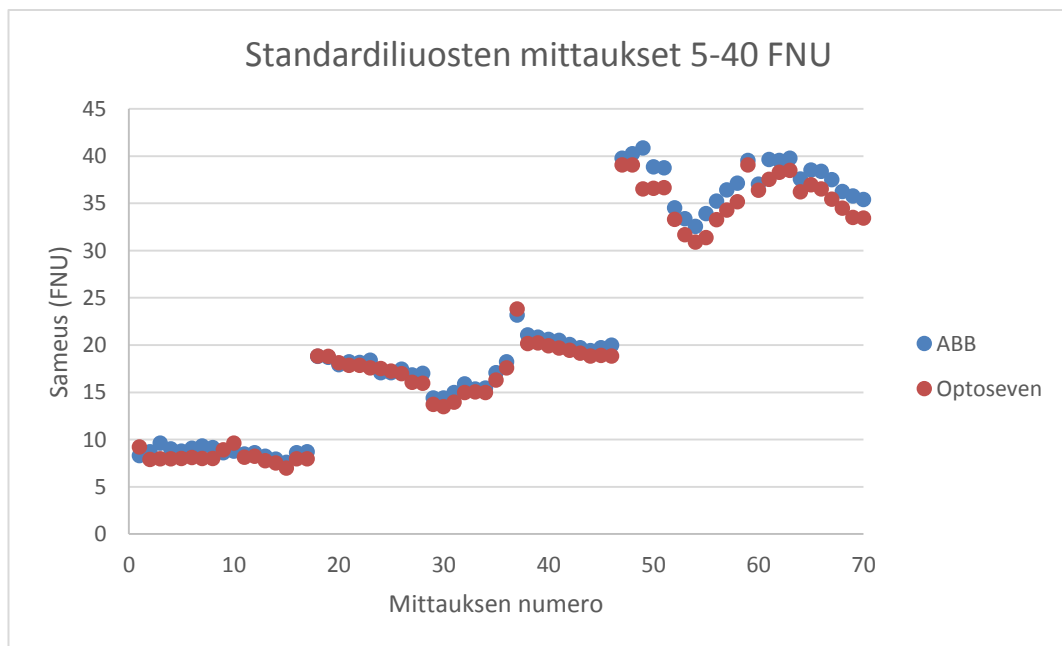
Kuva 18. Synteettisen jokiveden tulokset validointikokeista ≤ 5 FNU alueella.



Kuva 19. Standardiliuosten tulokset validointikokeista ≤ 5 FNU alueella.



Kuva 20. Synteettisen jokiveden mittaustulokset validointikokeista >5-40 FNU alueella.



Kuva 21. Standardiliuosten mittaustulokset validointikokeista >5-40 FNU alueella.

11.1.1 Toteamis- ja määrittäysraja

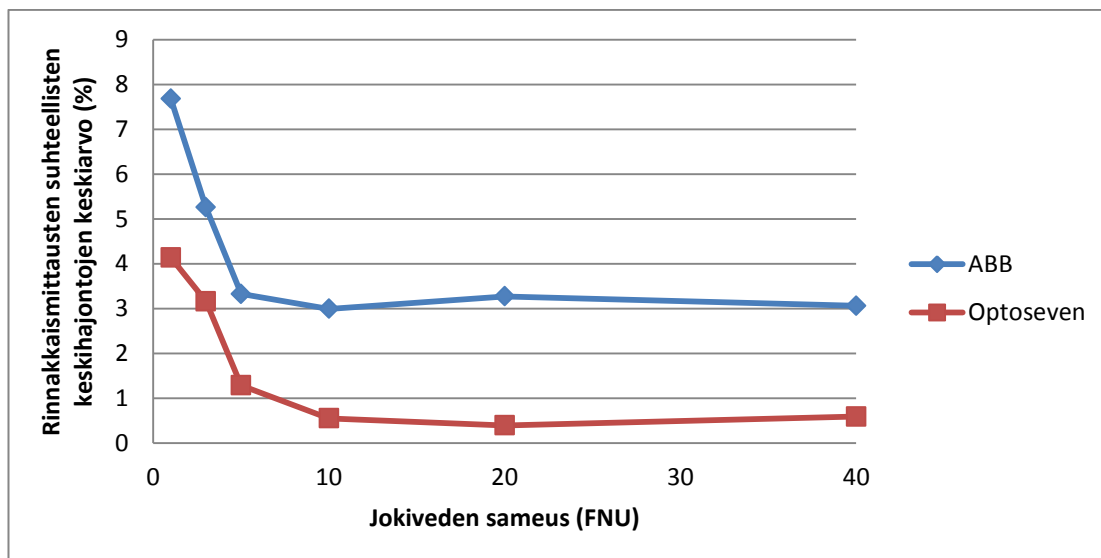
Toteamis- ja määrittäysrajat määritetään yleensä käyttämällä nollanäytteen hajontaa tai pienen pitoisuuden omaavien näytteiden rinnakkaistulosten keskihajontaa. Tässä työssä toteamis- ja määrittäysrajan määrittämisessä käytettiin standardiliuosten mittauksissa esiintyvien ongelmien takia jokiveden testipisteen 1 (sameusarvo noin 1 FNU) rinnakkaismittausten keskihajontoja. Toteamisraja (LOD) on 3 kertaa keskihajonta ja määrittäysraja (LOQ) on 10 kertaa keskihajonta. Testipisteestä oli 27 mittaustulosta kahden vuorokauden ajalta. Toteamis- ja määrittäysrajat löytyvät taulukosta 2. (CEN prEN 17075, 2017; ISO 15839, 2003; Ellison *et al.*, 2009).

Taulukko 2. Jatkuvat toimivien sameusmittareiden toteamis- ja määrittäysrajat.

	ABB	Optoseven
n	27	27
Keskihajonta s	0,120 FNU	0,092 FNU
LOD = 3·s	0,4 FNU	0,3 FNU
LOQ = 10·s	1,2 FNU	1,0 FNU

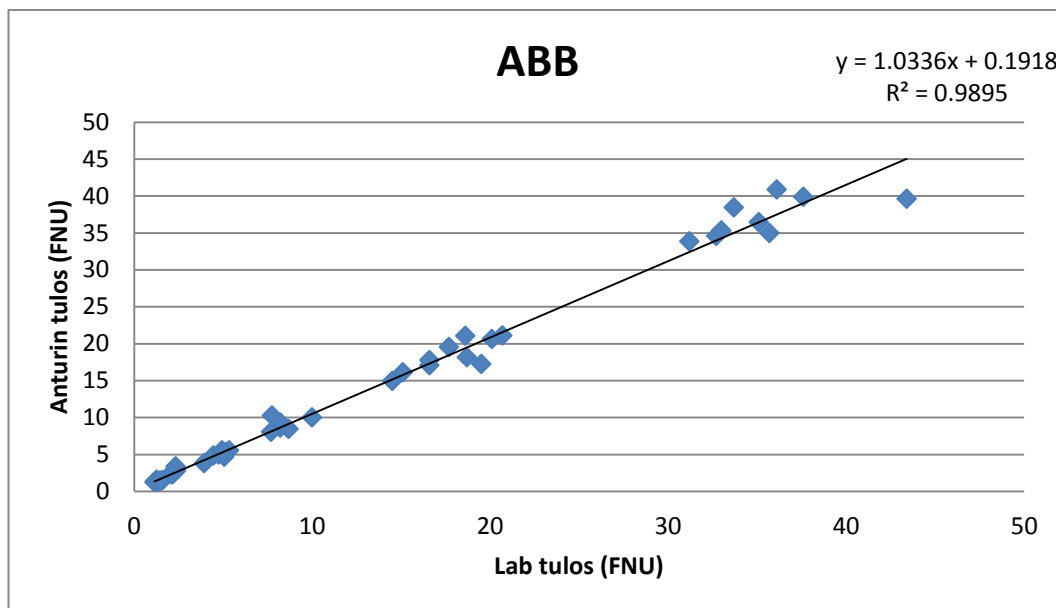
11.1.2 Täsmällisyys, oikeellisuus ja mittausepävarmuus

Mikäli tulosten suhteellinen hajonta ei pysy mittausalueella vakiona, tulisi mittausepävarmuus arvioida useammalle kuin yhdelle pitoisuusalueelle. Validointimittausten tuloksista huomattiin, että mittausepävarmuuden arviointi tulee jakaa kahteen alueeseen. Kuvassa 22 on esitetty molempien mittalaitteiden synteettisen jokiveden rinnakkaismittausten suhteellisten keskihajontojen keskiarvot sameuden funktiona. Kuvasta voidaan päätellä, että suhteelliset keskihajonnat kasvavat huomattavasti alle 5 FNU sameuksilla, minkä vuoksi mittausepävarmuusarviot on perusteltua tehdä absoluuttisina (eli FNU-yksikössä) pitoisuusalueelle 0-5 FNU ja suhteellisina (eli prosentteina) pitoisuusalueelle 5-40 FNU. (Magnusson *et al.*, 2012; SFS-ISO 11352, 2013; Näykki ja Väisänen, 2016.)

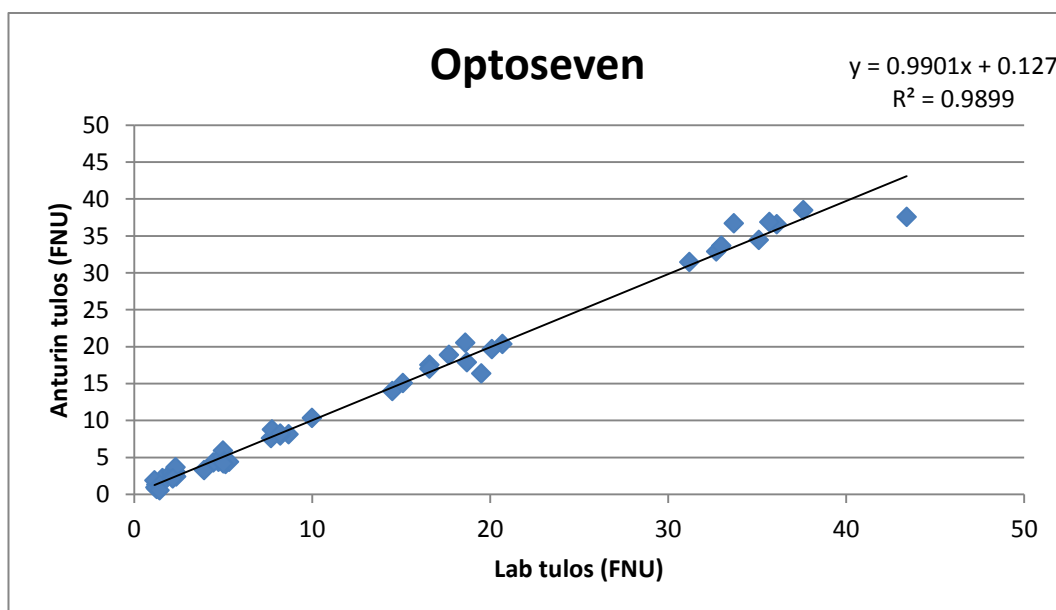


Kuva 22. Rinnakkaismittausten suhteelliset keskihajonnat sameuden funktiona.

Molempien mittalaitteiden tuloksia verrattiin laboratoriotuloksiin lineaarisella regressioanalyysillä (kuvat 23 ja 24) ja parillisten tulosten t -testillä, joiden perusteella arvioitiin, oliko mittalaitteiden ja laboratoriomittausten tulosten välillä merkitsevää eroa 95 % luottamustasolla. Kuvien 23 ja 24 perusteella molempien mittalaitteiden lineaarinen mittausalue näyttäisi jatkuvan määritysrajasta vähintään 40 FNU asti. Ennen parillisten otosten t -testiä tarkistettiin laboratoriotulosten ja anturitulosten erotusten noudattavan normaalijakaumaa graafisesti histogrammeilla. ABBn mittalaitteen tulosten keskiarvo poikkesi laboratoriotulosten keskiarvosta 95 % luottamustasolla (ABB: $t = 3,09 > t_{\text{crit}} = 2,01$), toisin kuin Optosevenin mittalaitteen keskiarvo (Optoseven: $t = 0,009 < t_{\text{crit}} = 2,01$). Regressioanalyysien perusteella molempien mittareiden tulosten ja laboratoriotulosten välille löytyi vahva lineaarinen korrelaatio, korrelaatiokertoimien ja selitysasteiden ollessa 0,99. Molempien mittalaitteiden regressiosuorien kulmakertoimet olivat merkitsevästi nolasta eroavia (p -arvot $3 \cdot 10^{-48}$ ja $1 \cdot 10^{-48}$). Kummankaan mittalaitteen regressiosuoran leikkauspiste ei eronnut merkitsevästi nolasta (ABBn p -arvo 0,49 ja Optosevenin p -arvo 0,62). Sama t -testi tehtiin myös regressioanalyysistä saaduilla kertoimilla laboratoriotuloksiksi muutetuille anturituloksille. Testin lopputulokset pysyivät samana molemmilla mittalaitteilla. Testien tulokset on esitetty liitteessä 4. (Montgomery *et al.*, 2012; Ellison *et al.*, 2009)



Kuva 23. ABBn mittalaitteen ja laboratoriotulosten korrelaatio.



Kuva 24. Optosevenin mittalaitteen ja laboratoriotulosten korrelaatio.

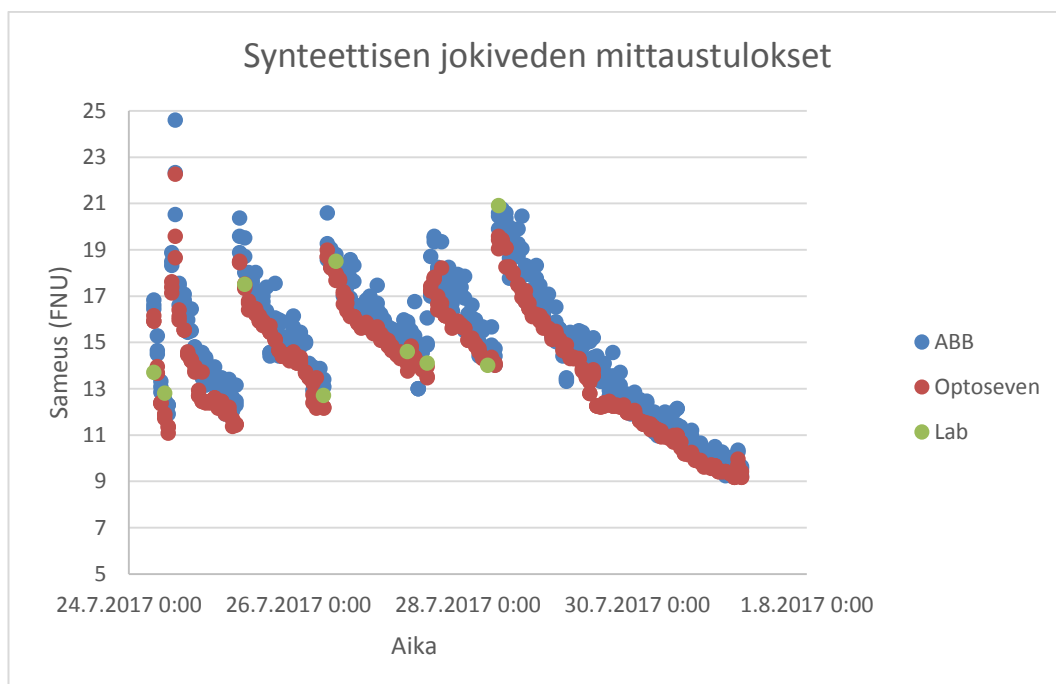
MUkit-ohjelmalla laskettiin molemmille mittalaitteille täsmällisyys, oikeellisuus ja mitausepävarmuus pitoisuusalueille määritysrajasta 5 FNUhun ja 5-40 FNU. Tulokset on esitetty tiivistetyssä muodossa taulukossa 3 ja tarkempi Nordtestin raportti löytyy liitteestä 2 (Magnusson *et al.*, 2012; SFS-ISO 11352, 2013).

Taulukko 3. Mittalaitteiden mittausepävarmuudet.

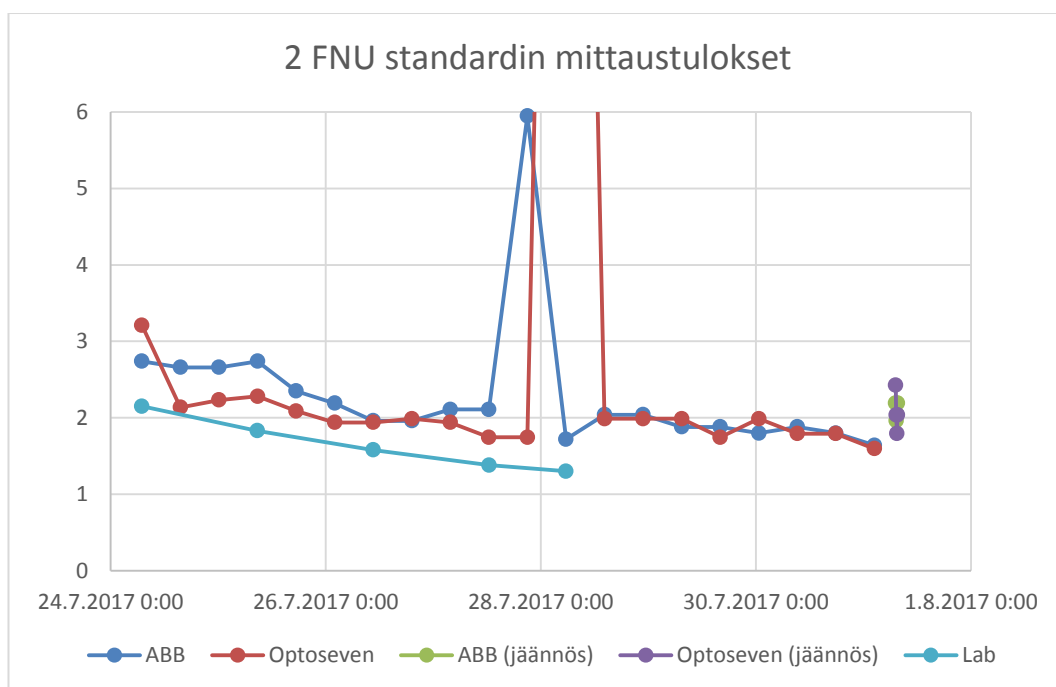
	ABB	Optoseven
<5 FNU (FNU)		
Satunnaisvirhe	0,33	0,70
Systemaattinen virhe	0,48	0,48
Laajennettu mittausepävarmuus	1,2	1,8
5-40 FNU (%)		
Satunnaisvirhe	7,17	6,96
Systemaattinen virhe	10,16	14,33
Laajennettu mittausepävarmuus	24,9	31,9

11.2 Käyttökoe

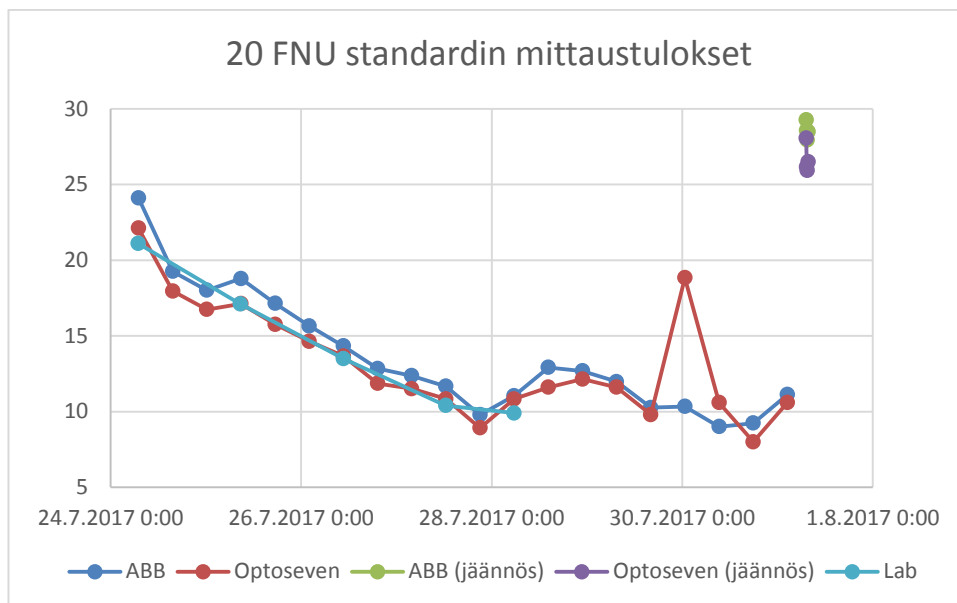
Käyttökoe toteutettiin aikavälillä 24.7.–31.7.2017 ja sen aikana mittausasema suoritti 156 rinnakkaismittausta näytevedestä, 20 mittausta molemmista standardiliuoksista (2 FNU ja 20 FNU) ja lisäksi varsinaisen kokeen lopuksi mitattiin vielä 4 mittausta molemmista standardiliuoksista säiliöiden tyhjentämiseksi. Kokeen aikana jokivesisäiliöön lisättiin sedimenttiä kuusi kertaa riittävän veden sameuden ylläpitämiseksi. Lisäykset näkyvät kuvaajassa selvinä hyppyinä sameudessa (kuva 25). Molempia standardiliuoksia valmistettiin ensin 20 litraa ja perjantaina 28.7.2017 puolen päivän aikaan vielä 5 litraa lisää, jotta standardit eivät varmasti olisi loppuneet viikonlopun aikana. 20 FNU standardiliuoksen mittaustuloksista (kuva 27) on havaittavissa liuoksen lisäys 28.7.2017. Molempien mittalaitteiden 2 FNU standardiliuoksen tuloksissa on nähtävissä selvät piikit jo ennen liuoksen lisäystä (kuva 26). Piikkejä ei pysty varmuudella selittämään tallennetusta datasta. Yksi mahdollisuus voisi olla laitteistoon kasautunut formatiini, joka olisi mennyt mittarin läpi kyseisten mittausten aikana. Piikit ovat kuitenkin tallentuneet eri mittauksista, ensin ABBn mittalaitteella ja myöhemmin reilun 8 tunnin päästä Optosevenin mittalaitteella. Standardiliuosten mittaustuloksista on myös nähtävissä sekoituksen riittämättömyys selvän laskevan trendin ja jäännösten korkeamman sameuden muodossa (kuvat 26 ja 27). (Magnusson *et al.*, 2012; Näykki *et al.*, 2015)



Kuva 25. Synteettisen jokiveden mittaustulokset 24.-31.7.2017.



Kuva 26.2 FNU standardiliuoksen mittaustulokset 24.-31.7.2017.



AutoMUKit: On The Fly Evaluation

[analysis methods](#) > on the fly evaluation >

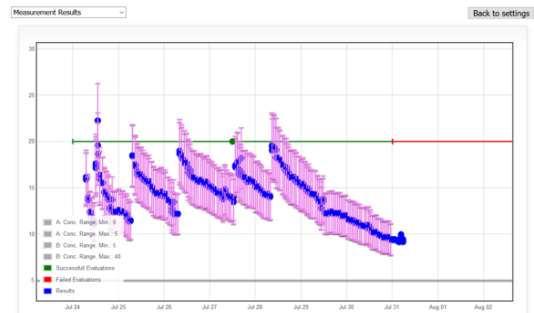
With "On The Fly Evaluation" you can solve measurement uncertainties within a time window and with specific settings.



AutoMUKit: On The Fly Evaluation

[analysis methods](#) > on the fly evaluation >

With "On The Fly Evaluation" you can solve measurement uncertainties within a time window and with specific settings.



Kuva 28. AutoMUKitin prototyypiversiolla käyttökokeen tuloksille (ABB) laskettu mitausepävarmuus vasemmalla ja muokatuille tuloksille (Optoseven, standardiliuosten tuloksia muokattu) oikealla.

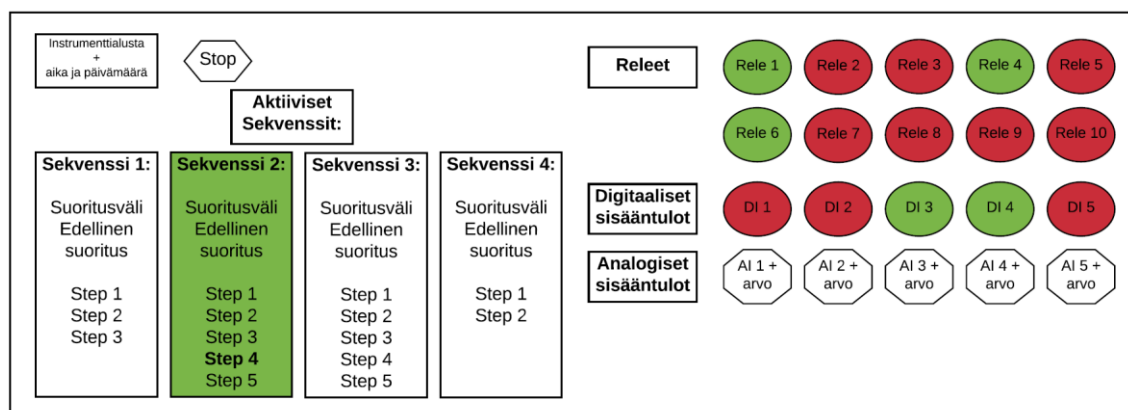
11.3 Standardiliuosten stabiiliuskoe

Standardiliuosten stabiiliuskoe kesti 33 päivää aikavälillä 14.6.–17.7.2017. Kokeessa seurattiin 1, 5 ja 20 FNU standardiliuosten sameutta laboratoriossa seitsemässä mitta-astiasa per pitoisuus. Standardiliuosten sameus pysyi stabiilina 1 FNU sameudella noin 5 päivää, 5 FNU sameudella noin 8 päivää ja 20 FNU sameudella jo noin 3 viikkoa. Stabiiliuskokeiden tulokset on esitetty liitteessä 6.

12 Tulosten tarkastelu

Kuukauden intensiivisen testijakson aikana ainoa toimenpiteitä vaatinut tapahtuma oli yhden standardiliuosta pumpaavan peristaattisen pumpun letkun vuoto. Tämäkin vuoto johtui todennäköisesti moottorinvaihdon yhteydessä pumppuun päässeistä terävistä partikkeleista, jotka aiheuttivat letkuun pitkittäisiä viiltoja pumpun pyöriessä. Automaatiojärjestelmä toimi koko testien ajan luotettavasti, eikä kaatunut kertaakaan. Ainoa havaittu vika oli tulosten tallentamisessa. Tuloksia tallentui välillä (arviolta noin 5 % mitauksista) yksi liikaa ennalta määritellyn nähden. Ylimääräisten tulosten tallentuminen ei aiheuttanut tässä vaiheessa ongelmia, koska tulosten käsittelyn automatisointia ei

ehditty toteuttaa. Ongelma pitää kuitenkin korjata viimeistään ennen AutoMUKitin liittämistä järjestelmään, koska tulosten määrittelyistä poikkeava lukumäärä voi aiheuttaa ongelmia ja virhetulkintoja automatisoidussa tulosten käsittelyssä ja laskennassa. Kokeiden aikana nousi esiin myös useita kehityskohteita. Etenkin käyttökokeessa olisi kaivattu sekvenssien suoritusvälin määrittämismahdollisuutta. Käytetty versio järjestelmästä suoritti kaikkia aktiivisia sekvenssejä jatkuvana silmukkana, minkä takia käyttökokeen ohjelman kirjoittamiseen oli vain kömpelöitä vaihtoehtoja. Käyttökoe toteutettiin kirjoittamalla yksi yli kahdeksan tunnin jättisekvenssi, joka koostui käytännössä kolmesta erillisestä sekvenssistä ja odotusaskelista, joilla saatiin sekvensseille halutut suoritusvälit. Käytetyn lähes 50 askeleen jättisekvenssin sijaan olisi huomattavasti käytännöllisempää, jos sekvensseille voitaisiin määrittää suoritusvälit, kuten jo suunnitteluvaiheessa haluttiin. Järjestelmään tarvittaisiin myös jonkinlainen graafinen mahdollisuus seurata järjestelmän tilaa. Hahmotelma yksinkertaisesta graafisesta valvontanäkymästä on esitetty kuvassa 29. Nykyisessä versiossa on mahdollista nähdä lista kaikista aktiivisista sekvensseistä ja katsoa reaaliaikaista kuvaajaa yksittäisen laitteen ulostulosignaalista. Järjestelmässä ei kuitenkaan ole mahdollista nähdä mitä sekvenssiä suoritetaan tai aktiivista askelta. Järjestelmästä puuttuu myös sekvenssien pysäytysmahdollisuus, minä takia pidemmän sekvenssin pysäyttäminen vaatii järjestelmän uudelleenkäynnistykseen.



Kuva 29. Karkea hahmotelma yksinkertaisesta graafisesta valvontanäkymästä.

Vakavimmat kokeissa esiin tulleet ongelmat liittyivät formatsiini-standardiliuosten tunnettujen pitoisuuksien täsmälliseen ja oikeelliseen mittaamiseen. Standardiliuosten ho-

mogeenisuus käytetyissä suurissa tilavuuksissa, standardiliuosten stabiilius ja pienempien pitoisuuksien standardiliuosten tarkka laimentaminen aiheuttivat ongelmia kokeiden aikana. Standardiliuksissa esiintynyt epähomogeenisuus on huomattavissa sekä validointikokeista että käyttökokeesta. Validointikokeiden standardiliuosten mittaustuloksissa etenkin suuremmilla sameuksilla on nähtävissä kasautumisen aiheuttaman epähomogeenisuuden vaikutus mittaustuloksiin. Mittaustuloksissa on ensin laskeva ja liuoksen käydessä vähiin nouseva trendi tuottaen lähes v-kirjaimen muotoisen kuvaajan (kuva 21). Sama ilmiö on havaittavissa myös käyttökokeen standardiliuosten mittauksista (kuvat 26 ja 27), joissa standardiliuosten sameus on laskenut tasaisesti ja ollut huomattavasti korkeampi lopuksi mitatuissa standardiliuosten jäännöksissä. Homogeenisuusongelmiin tulisi hakea ratkaisua sekoituksen tehostamisesta. Tähän on olemassa lukuisia ratkaisuja, joista helpoin ja parhaassa tapauksessa riittävä olisi yksinkertaisesti sekoituksen lisääminen. Käyttökokeessa käytettiin yhtä 20 minuutin sekoitusta ennen standardiliuosten mittaamista mikä tarkoittaa, että koko standardiliuossäiliön sisältö pumpattiin vähintään kerran linjan läpi astian pohjalta astian pinnalle. Tämä tarkoittaa, että mittausten välillä standardiliuokset seisoivat noin 8 tuntia. Myös validointikokeissa standardiliuokset seisoivat mittausten välissä yön yli antaen formasiinille aikaa kasautua. Sekoituksessa jouduttiin mittalaitteiden sanelemana käyttämään samaa noin 1 l/min laminaarista tilavuusvirtaa, koska pumppujen tehonsäätö oli toistaiseksi manuaalinen. Näin pieni tilavuusvirta ei kokeiden perusteella riitä formasiini-standardiliuosten sekoittamiseen ja homogeenisuuden saavuttamiseen. Standardiliuksia pitäisi sekoittaa huomattavasti useammin myös mittausten välillä, jotta kasautuminen pystyttäisiin minimoimaan. Todennäköisesti tarvitaan myös ratkaisuja sekoitustehon parantamiseen. Sekoitustehoa voitaisiin parantaa implementoimalla pumppujen tehonsäätö osaksi SYKE Cloudia, jolloin sekoituksessa voitaisiin käyttää huomattavasti suurempaa virtausnopeutta kuin mittauksissa (pumput toimivat noin puolella teholla mittauksissa). Järjestelmään voidaan myös lisätä erilaisia staattisia tai aktiivisia sekoittimia. Parempi vaihtoehto olisi lisätä linjoihin sopivat staattiset sekoittimet, vaikka korvaamalla osa sekoituslinjan letkusta tätekappaleilla täytetyllä putkella (kuva 30).



Kuva 30. Esimerkkejä laminaarisella alueella toimivista staattisista sekoittimista ruoka-teollisuudesta. (Ghanem *et al.*, 2014)

Aktiivisten sekoittimien lisääminen on viimeinen vaihtoehto, koska järjestelmä halutaan pitää mahdollisimman kompaktina ja yksinkertaisena. (Hessel *et al.*, 2004; Ghanem *et al.*, 2014.)

Standardiliuokset pysyivät stabiiliuskokeissa riittävän stabiileina pienilläkin pitoisuuksilla noin viikon (1 FNU 5 päivää ja 5 FNU 8 päivää), mikä on huomattavasti vähemmän kuin Sadarin (2003) 2 FNU kokeissa, mutta enemmän kuin samassa lähteessä mainittu alle tunti >2 FNU standardeille. HACHilta tiedusteltiin sähköpostitse standardiliuosten stabiiliudesta ja vastauksena saatiin samat säilyvyysajat kuin Sadar (2003) ilmoittaa. Kokeet tehtiin 20 millilitran suljetuissa lasiastioissa eli stabiilius on todennäköisesti huonompi 30 litran ei tiiviissä HDPE-astioissa, joita mittausjärjestelmässä käytettiin validointi- ja käyttökokeissa. Pienten pitoisuuksien standardiliuosten tarkka valmistaminen osoittautui myös haasteeksi, vaadittavien laimennosten (1 FNU standardi vaatii 4000-kertaisen laimennoksen) ja laimennokseen käytettävän ionivaihdetun veden aiheuttaman sameuden vuoksi. 1 FNU standardiliuoksen tulokset validointikokeissa olivat keskimäärin 1,34 FNU ja 2 FNU standardiliuoksen 2,57 FNU.

Standardiliuosten sekoituksen ja stabiiliuden kanssa esiintyneet ongelmat vaativat lisää tutkimusta ja ratkaisut tai muuten koko mittausjärjestelmän periaatteen soveltaminen veden sameuden mittaamiseen on kyseenalaista. Jos stabiiliusongelmat osoittautuvat ylitsepääsemättömiksi pienten pitoisuuksien standardiliuoksilla, voidaan ongelma ratkaista muuttamalla koko standardiliuosten mittausperiaatetta. Asema voisi valmiiden standardiliuosten käyttämisen sijaan laimentaa mitattavat liuokset automaattisesti 4000 NTU perusliuoksesta, joka säilyy noin vuoden. Tällainen muutos on teknisesti mahdol-

linen, mutta vaatisi merkittäviä muutoksia mittausjärjestelmän rakenteeseen. Vaikka standardiliuosten valmistusperiaatetta muutettaisiin, ei sekoituksesta päästäisi eroon, koska 4000 NTU perusliuoksen pitäisi olla erittäin hyvin sekoitettu ja homogeeninen, ennen automaattisten laimennosten tekoa. Standardiliuosten stabiiliuden suhteen hyväksyttävänä aikana voidaan pitää noin viikkoa, mikä testien perustella toteutuu 5 FNU pitoisuudella. 5 FNU standardin valmistus onnistui myös huomattavasti tarkemmin kuin pienempien pitoisuuksien (validointikokeiden tulokset keskimäärin 4,90 FNU). 5 FNU standardin käyttö absoluuttisen mittausepävarmuuden arviointiin alueella 0-5 FNU on kuitenkin ongelmallista, koska standardiliuoksen pitoisuus on alueen ylärajalla eikä sen mittaustulosten hajonta siten välttämättä edusta pienempien pitoisuuksien hajontaa riittävän hyvin.

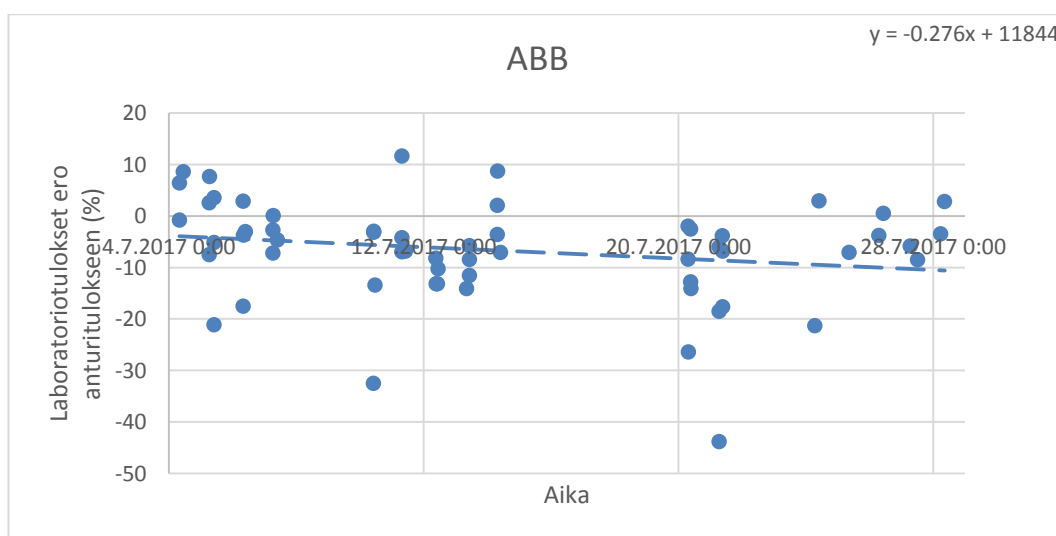
Molempien mittalaitteiden arvioidut mittausepävarmuudet ja määrittäysrajat ovat, etenkin 0-5 FNU alueella, huomattavasti suurempia kuin Näykki ja Väisänen (2016) suosittelevat ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietäville tuloksille olevan. Arvioidut mittausepävarmuudet ovat myös selvästi suurempia kuin mihin Ojanen-Saloranta (2016) on tutkimuksessaan päätnyt. Suuremmat arvioidut mittausepävarmuudet tukevat Björklöf *et al* (2016) näkemystä siitä, että laitevalmistajien tietoihin ei voi kritiikittä luottaa. ABBn mittalaitteen määrittäysraja 1,2 FNU on hyväksyttävä suhteessa arvioituun mittausepävarmuuteen 0-5 FNU alueella tarkoittaen 100 % mittausepävarmuutta määrittäysrajalla. Optosevenille laskettu määrittäysraja 1,0 FNU taas on huomattavasti pienempi, kuin laajennettu mittausepävarmuus alueella 0-5 FNU. Mittausepävarmuus ei voi olla yli 100 %, joten tulosten perusteella Optosevenin määrittäysrajana voidaan pitää alueen 0-5 FNU laajennettua mittausepävarmuutta 1,8 FNU. Mittausepävarmuusarviot ovat kuitenkin huomattavasti yliarvioituja aiemmin mainittujen standardiliuosten mittauksissa esiintyneiden oikeellisuus- ja täsmällisyysongelmien takia. Standardiliuosten mittauksista useiden päivien tuloksista laskettu ns. sisäisen uusittavuuden hajonta s_{RW} oli molemmilla mittalaitteilla moninkertaisesti suurempi kuin jokiveden lyhyen aikavälin rinnakkaismittauksista laskettu keskihajonta s_r , mikä selittyy sillä, että standardiliuosten pitoisuus ei pysynyt samana kokeiden aikana. Suuri s_{RW} vastaavasti kasvatti sekä systemaattista- että satunnaisvirhettä ja näin myös mittausepävarmuusarviota (liite 2). Rinnakkaismittausten osalta mittausjärjestelyissä ei ollut perustavanlaatuisia ongelmia,

mutta 5 sekunnin välin käyttäminen rinnakkaisten erottamisessa voidaan kyseenalaistaa. Näykki *et al.* (2015) käyttivät myös viiden sekunnin väliä, mutta kysymykseen ei liene absoluuttisen oikeaa vastausta. Joka tapauksessa välin tulee olla riittävän pitkä tuomaan esiin mahdollisen satunnaisvaihtelun näytteessä, mutta silti kaikkien rinnakkaisten tulisi edustaa samaa näytettä. ABBn mittalaitteelle on ilmoitettu toistettavuus $< 1\%$ alueella 0-200 NTU Environment Agency, 2010 mukaisesti testattuna ja toteamisraja 0,003 NTU ISO 15839, 2003 mukaisesti testattuna (ABB, 2014). ABBn mittalaitteen tulosten toistettavuus olisi kokeiden perusteella noin 3 % (10 FNU rinnakkaismittausten suhteellinen keskihajonta) ja toteamisraja 0,4 FNU, jos käytetään laskennassa rinnakkaismittausten keskihajontaa valmistajan ilmoittamien standardien testipisteissä. Standardimittauksia ei voitu käyttää laskennassa aiemmin selitettyjen ongelmien johdosta. Toistettavuusolosuhteet poikkesivat kokeissa standardiohjeissa määritellyistä siinä, että mittaukset suoritettiin kahden päivän aikana yhden päivän sijaan, mutta toisaalta tuloksia oli huomattavasti enemmän (toistettavuus $n = 40$ ja toteamisraja $n = 48$) kuin standardeissa mainittu 6. Optosevenin toistettavuus olisi kokeiden perusteella $< 1\%$ (10 FNU rinnakkaismittausten suhteellinen keskihajonta) ja toteamisraja 0,3 FNU. Optosevenin laitteelle ei ole virallisia spesifikaatioita, mutta valmistajan arvion mukaan toistettavuus olisi noin 2 % ja määritysraja alle 0,5 FNU eli toteamisraja 0,15 FNU.

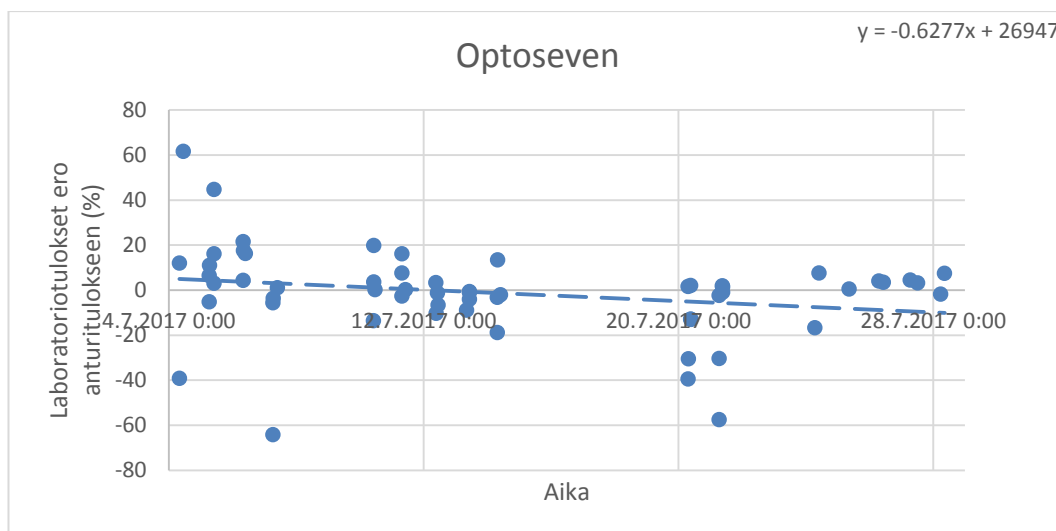
Mittalaitteiden eroista voidaan sanoa Optosevenin toistettavuuden olevan parempi koko mittausalueella mitattaessa jokivettä (kuva 22). Jostain syystä standardiliuosten mittauksissa alueella 0-5 FNU Optosevenin mittausten hajonnat ovat huomattavasti suurempia kuin ABBlla ja pitoisuusalueella 5-40 FNU hajonnat ovat samaa suuruusluokkaa. Standardimittausten luotettavuus on kuitenkin kyseenalainen ja Optosevenin suuremmat hajonnat standardiliuosten mittauksista voivat selittyä standardien epähomogeenisuudella. Tehtyjen *t*-testien perusteella Optosevenin tulokset eivät eroa tilastollisesti merkittävästi laboratoriotuloksista 95 % luottamustasolla, mutta tässä tulee ottaa huomioon, että samoja laboratoriotuloksia on käytetty Optosevenin tulosten muuntamisessa FNU-yksikköön ja vertailuarvoina *t*-testissä. ABBn tulokset poikkeavat *t*-testin mukaan laboratoriotuloksista tilastollisesti merkittävästi 95 % luottamustasolla. On huomattava myös, että ABBn tulosten muuntaminen laboratoriotuloksiksi regressioanalyysistä saatujen kulmakertoimen ja leikkauspisteen avulla ei muuta testin lopputulosta vaan jopa

kasvattaa t -arvoa 3,1 \rightarrow 10,3 ($t_{\text{crit}} = 2,01$) (liite 4). Mittalaitteiden suurin eroavaisuus oli mitattavan näytteen tilavuus, joka oli ABB:ssa noin 100 cm³ Optosevenin vastaavan ollessa 10 cm³. Tilavuusero on yksi todennäköinen selitys Optosevenin harha-arvotestissä poistettujen tulosten suuremmalle määrälle ja ABB:n rinnakkaismittausten suuremmalle keskihajonnalle. Pienessä näytetilavuudessa satunnaiset suuremmat partikkelit vaikuttavat tulokseen enemmän ja suurempaan näytetilavuuteen mahtuu enemmän näytteen sisäistä vaihtelua.

Likaantumisen aiheuttaman ryöminän ja mahdollisten kontaminaatioiden arviointi ei onnistu standardiliuosten mittauksista suunnitellulla tavalla homogeenisyysongelmien takia. Likaantumisen vaikutusta voidaan kuitenkin arvioida karkeasti tutkimalla ajan vaikutusta laboratorio- ja anturitulosten eroihin. Kuvissa 31 ja 32 on verrattu laboratoriotulosten ja anturitulosten suhteellista eroa validointi- ja käyttökokeen ajalta. Kuvasta voidaan huomata molemmilla mittalaitteilla hienoinen laskeva trendi, eli mittalaitteiden tulokset ovat mahdollisesti kasvaneet verrattuna laboratoriotuloksiin ajan kuluessa. Toisin sanottuna likaantuminen näyttäisi kasvattaneen anturien tuloksia kokeiden aikana. Asiaa tulisi kuitenkin tutkia perusteellisemmin, kunhan mittausasema saadaan toimimaan halutulla tavalla ja likaantumista pystytään seuraamaan tunnettujen standardiliuosten mittaustuloksista.



Kuva 31. ABB:n tulosten ja laboratoriotulosten ero (%) ajan funktiona validointi- ja käyttökokeessa.



Kuva 32. Optosevenin tulosten ja laboratoriotulosten ero (%) ajan funktiona validointi- ja käyttökokeessa.

13 Yhteenveto ja jatkotutkimusehdotukset

Ympäristön tilan seuranta on jatkuvassa muutoksessa ympäristössä tapahtuvien suurten muutosten, teknologian kehittymisen ja pienenevien resurssien seurauksena. Uuden teknologian avulla seuranta voidaan tulevaisuudessa tehdä taloudellisemmin ja kattavammin. Puutteelliset tiedot uusien menetelmien luotettavuudesta hidastavat niiden käyttöönottoa ja tuotetun tiedon käyttämistä päätöksenteossa. Tässä työssä kehitetty mittausasema tarjoaa konseptin ja alustan jatkuvatoimisten kenttämittausten luotettavaan suorittamiseen. SYKE Cloudilla voidaan automatisoida mittausten suoritus ja AutoMUKitilla laskea aikaisempien mittaustulosten perusteella ”reaaliaikainen” mittauserpävarmuus. Molemmat ohjelmat toimivat erillään ja seuraava askel onkin yhdistää ohjelmat yhdeksi järjestelmäksi.

Veden sameus osoittautui testitapauksena odotetun haastavaksi, etenkin standardiliuosten täsmällisen ja toistettavan mittaamisen osalta. Tunnettujen synteettisten standardiliuosten luotettava mittaaminen on yksi konseptin toimintaedellytyksistä, joten esiin tulleet homogeenisuus- ja stabiiliusongelmat vaativat lisää tutkimusta ja ratkaisun tai

siirtymisen automaattiseen standardiliuosten laimentamiseen. Käytännössä tämä tarkoittaa tehokkaamman sekoituksen kehittämistä, sekvenssien muokkaamista ja sopivan pitoisuuden valintaa 0-5 FNU alueen standardiliuokseksi. Jos standardiliuosten mittausta ei saada toimimaan riittävän hyvin, ei konseptia voida soveltaa veden sameuden mittaukseen.

Mittalaitteille määritettiin täsmällisyys, oikeellisuus, mittausepävarmuus, määritysraja ja toteamisraja. Oikeellisuudesta ja sitä kautta todellisesta mittausepävarmuudesta ei kuitenkaan saatu todenmukaista kuvaa standardiliuosmittausten ongelmien takia ja työssä esitettävät mittausepävarmuudet ovat yliampuvia. Mittausepävarmuudet ja määritysrajat ovat suurempia kuin ympäristöhallinnon vedenlaaturekistereihin vietävälle tiedolle suositellaan, mutta standardiliuosten mittauksissa esiintyneiden ongelmien ratkaiseminen laskisi todennäköisesti mittausepävarmuuden suositeltaviin rajoihin ainakin alueella 5-40 FNU. Molempien mittalaitteiden tulosten ja laboratoriotulosten välillä on vahva lineaarinen korrelaatio (korrelaatiokerroin ja selitysaste 0,99). Optosevenin mittalaitteen tulokset eivät poikenneet laboratoriotuloksista tilastollisesti merkitsevästi 95 % luottamustasolla parittaisen otoksen *t*-testin mukaan, toisin kuin ABBn tulokset. Optosevenin mittalaitteen täsmällisyys oli myös parempi kuin ABBn, mutta toisaalta Optoseven oli alttiimpi tuottamaan harha-arvoja etenkin 20-40 FNU näytevesillä. Mittalaitteiden likaantumisen saatiin joitain merkkejä tutkittaessa laboratoriotulosten eroa anturien tuloksiin ajan funktiona, mutta asiaa tulisi tutkia perusteellisemmin. Optosevenin mittalaitteen potentiaalia lisää pieni mittaustilavuus, mikä mahdollistaisi järjestelmän toteuttamisen pienemmässä mittakaavassa. Mittakaavan pienentäminen vähentäisi standardiliuosten kulutusta, pienentäisi syntyvän jätteen määrää ja vähentäisi virrankulutusta. Pienempi standardiliuosten kulutus mahdollistaisi pienempien säiliöiden käytön, mikä taas auttaisi sekoituksessa ja mahdollisesti myös parantaisi säilyvyyttä (laboratoriotestien tulokset pienillä tilavuuksilla liite 6). Riittävän pieni virrankulutus mahdollistaisi järjestelmän toiminnan akuilla ja aurinkopaneelilla verkkovirran sijaan.

Lähdeluettelo

ABB (2014). *Data sheet DS/4690-EN*. ABB. Saatavilla: <http://new.abb.com/products/measurement-products/analytical/continuous-water-analysis/turbidity-measurement/4690-low-range-turbidity-system> [Luettu: 15.3.2017].

Araújo, J., Anta, A., Mazo, M., Faria, J., Hernandez, A., Tabuada, P. and Johansson, K. (2017). Self-triggered control over wireless sensor and actuator networks. *International Conference on Distributed Computing in Sensor Systems and Workshops*. Barcelona: IEEE, ss.1-9.

Arduino.cc (2017). *Arduino - Reference*. [online] Saatavilla: <https://www.arduino.cc/en/Reference/HomePage> [Luettu: 29.5.2017].

Arola, H. (2012). *Jatkuvatoiminen sameusmittaus - Hyvät mittauskäytännöt ja aineistonkäsittely*. Ympäristöhallinnon ohjeita 2/2012. [online] Helsinki: Suomen Ympäristökeskus. Saatavilla: <https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/handle/10138/41515> [Luettu 1.3.2017], 55 s.

ASTM D6698-14 (2014). *Standard Test Method for On-Line Measurement of Turbidity Below 5 NTU in Water*. West Conshohocken PA: ASTM International, 11 s.

ASTM D7315-12 (2012). *Standard Test Method for Determination of Turbidity Above 1 Turbidity Unit (TU) in Static Mode*. West Conshohocken PA: ASTM International, 22 s.

ASTM D7725-12 (2012). *Standard Test Method for the Continuous Measurement of Turbidity Above 1 Turbidity Unit (TU)*. West Conshohocken PA: ASTM International, 24 s.

Barnes, B. ja Hu, C. (2016). Island building in the South China Sea: detection of turbidity plumes and artificial islands using Landsat and MODIS data, *Sci. Rep.* **6**, doi: 10.1038/srep33194.

Bartlett, D. ja Celliers, L. (2016). *Geoinformatics for Marine and Coastal Management*, CRC Press, 444 s.

Bayat, B., Crasta, N., Crespi, A., Pascoal, A.M. ja Ijspeert, A. (2017). Environmental monitoring using autonomous vehicles: a survey of recent searching techniques, *Curr. Opin. Biotechnol.* **45**, ss. 76-84.

Björklöf, K., Leivuori, M., Näykki, T., Väisänen, T., Ilmakunnas, M. and Väisänen, R. (2016). *Kenttämittausvertailu 13/2016 - Luonnonvesien happi, lämpötila, pH, sähköjohtavuus ja sameus*. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 46/2016. [online] Helsinki: Suomen Ympäristökeskus. Saatavilla: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/170301> [Luettu 14.3.2017], 44 s.

Björklöf, K., Näykki, T. ja Väisänen, T. (2016). Luotettava kenttämittaus edellyttää osaavaa mittaajaa ja riittävää laadunvarmistusta, *Vesitalous* **4/2016**, ss. 39-42.

Blomberg von der Geest, K., Hyvönen, J. and Laurila, T. (2012). Real-time determination of metal concentrations in liquid flows using microplasma emission spectroscopy. *Photonics Global Conference (PGC)*. Singapore: IEEE, ss.1-5.

Bolton, W. (2015). *Programmable Logic Controllers*, 6. painos, Newnes, 424 s.

Breuer, L., Hiery, N., Kraft, P., Bach, M., Aubert, A.H. ja Frede, H. (2015). Hydro-Crowd: a citizen science snapshot to assess the spatial control of nitrogen solutes in surface waters, *Sci. Rep.* **5**, doi: 10.1038/srep16503.

Burgos, A., Páez, R., Carmona, E. ja Rivas, H. (2013). A systems approach to modeling Community-Based Environmental Monitoring: a case of participatory water quality monitoring in rural Mexico, *Environ. Monit. Assess.* **185**, ss. 10297–10316.

Carlile, P. (2004). Transferring, Translating, and Transforming: An Integrative Framework for Managing Knowledge Across Boundaries, *Organization Science* **15** (5), ss. 555-568.

CEN prEN17075 (2017). *Water quality - General requirements and performance test procedures for water monitoring equipment - Measuring devices*. Brysseli: European Committee for Standardization, 62 s.

Chong, C. ja Kumar S.P. (2003). Sensor Networks: Evolution, Opportunities, and Challenges, *Proc. IEEE* **91** (8), ss. 1247 - 1256.

Conrad, C.C. ja Hilchey, K.G. (2010). A review of citizen science and community-based environmental monitoring: issues and opportunities, *Environ. Monit. Assess.* **176**, ss. 273–291.

Controllino.biz (2017). *CONTROLLINO* |. [online] Saatavilla: <https://controllino.biz/> [Luettu: 29.5.2017].

Davies, P.L. (1988). Statistical evaluation of interlaboratory tests, *Fresenius Z Anal. Chem.* **331**, ss. 513- 519.

Dickinson, J.L., Shirk, J., Bonter, D., Bonney, R., Crain, R.L., Martin, J., Phillips, T. ja Purcell, K. (2012). The current state of citizen science as a tool for ecological research and public engagement, *Front. Ecol. Environ.* **10**, ss. 291–297.

Dunbabin, M. ja Marques, L. (2012). Robotics for Environmental Monitoring, *IEEE Robot. Autom. Mag.*, **19** (1), ss. 24-39.

Elliott, M. (2014). Integrated marine science and management: Wading through the morass, *Mar. Pollut. Bull.* **86**, ss. 1–4.

Ellison, S.L.R., Farrant, T.J.D. ja Barwick, V.J. (2009). *Practical Statistics for the Analytical Scientist: A Bench Guide*, 2. painos, RSC Publishing, Cambridge, ss. 1-202.

Environment Agency (2010). *MCERTS: performance standards and test procedures for continuous water monitoring equipment - part 2 on-line monitors*. Monitoring emissions to air, land and water (MCERTS), Business and the environment, and Waste and recycling. Preston: Environment Agency, 62 s.

Ghanem, A., Lemenand, T., Della Valle, D. ja Peerhossaini, H. (2014). Static mixers: Mechanisms, applications, and characterization methods - A review, *Chem. Eng. Res. Des.* **92**, ss. 205-228.

Glasgow, H.B., Burkholder, J.M., Reed, R.E., Lewitus, A.J. ja Kleinman, J.E. (2004). Real-time remote monitoring of water quality: a review of current applications, and advancements in sensor, telemetry, and computing technologies, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **300**, ss. 409–448.

Grayson, R.B., Finlayson B.L., Gippel C.J. ja Hart B.T. (1996). The Potential of Field Turbidity Measurements for the Computation of Total Phosphorus and Suspended Solids Loads, *J. Environ. Manage.* **47**, ss. 257-267.

Giles, C. (2013). Next Generation Compliance, *The Environmental Forum* **Sept.-Oct.**, ss. 22-26.

Hanssen, D.H. (2015). *About PLCs, in Programmable Logic Controllers: A Practical Approach to IEC 61131-3 using CODESYS*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 416 s.

Hart, J.K. ja Martinez, K. (2006). Environmental Sensor Networks: A revolution in the earth system science? *Earth-Sci. Rev.* **78**, ss. 177–191.

Heemels, W.P.M.H., Johansson, K.H. ja Tabuada, P. (2012). An Introduction to Event-triggered and Self-triggered Control, *IEEE 51st Annual Conference on Decision and Control (CDC)*, Maui: IEEE, ss. 3270-3285.

Heemels, W.P.M.H., Donkers, M.C.F. ja Teel, A.R. (2013). Periodic Event-Triggered Control for Linear Systems, *IEEE Trans. Autom. Control* **58** (4), ss 847 - 861.

Hessel, V., Löwe, H. ja Schönfeld F. (2004). Micromixers—a review on passive and active mixing principles, *Chem. Eng. Sci.* **60**, ss. 2479 – 2501.

Hollender, M. (2010). *Collaborative Process Automation Systems*, International Society of Automation, ss. 18-24,

Højris, B., Boesgaard-Christensen, S.C., Albrechtsen, H., Smith, C. ja Dahlgvist, M. (2016). A novel, optical, on-line bacteria sensor for monitoring drinking water quality, *Sci. Rep.* **6**, doi:10.1038/srep23935.

Högmander, P. and Pehkonen, T. (2014). *Turvetuotannon ja metsätalouden vesiensuojelun kehittäminen : TASO-hankkeen loppuraportti*. [online] Keski-Suomen ELY-keskus. Saatavilla: <http://www.doria.fi/handle/10024/133806> [Luettu 19.3.2017], 106 s.

IEC 61131-3 (2013). *Programmable controllers - Part 3: Programming languages*. 3. painos, Geneva: International Electrotechnical Commission, 234 s.

IEC 61158-2 (2003). *Digital data communications for measurement and control – Fieldbus for use in industrial control systems*. 3. painos, Geneva: International Electrotechnical Commission, 326 s.

IPCC (2017). *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. [online] Geneva: IPCC. Saatavilla: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/> [Luettu 3.3.2017], 151 s.

ISO (2008). *Guide to the expression of Uncertainty in Measurement*. Geneva: the International Organization for Standardization, 134 s.

ISO 7027-1 (E) (2016). *Water quality — Determination of turbidity — Part 1: Quantitative methods*. Geneva: International Organization for Standardization, 16 s.

ISO 15839 (2003). *Water quality — On-line sensors/analysing equipment for water — Specifications and performance tests*. Geneva: International Organization for Standardization, 30 s.

ISO 17025 (2005). *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. Geneva: International Organization for Standardization, 28 s.

Jia, X., Chen, D., Bin, L., Lu, H., Zhang, R. ja Zheng, Y. (2016). Highly selective and sensitive phosphate anion sensors based on AlGaIn/GaN high electron mobility transistors functionalized by ion imprinted polymer, *Sci. Rep.* **6**, doi:10.1038/srep27728.

Joannis, C., Ruban, G., Gromaire, M.-C., Bertrand-Krajewski, J.-L. ja Chebbo, G. (2008). Reproducibility and uncertainty of wastewater turbidity measurements, *Water Sci. Technol.* **57**, doi: 10.2166/wst.2008.292 .

Jämsä-Jounela, S. (2009). *Basics in Process Automation*, Kurssimateriaali, Aalto-yliopisto, Espoo.

Kahiluoto, J. (2015). *Kenttämittareiden soveltuvuus pintavesien laadun seurantaan, insinöörityö*, Metropolia Ammattikorkeakoulu, Kemianteleknikan tutkinto-ohjelma, Helsinki, 79 s.

Koponen, S. (2006). *Remote sensing of water quality for Finnish lakes and coastal areas*. Väitöskirja. Helsinki University of Technology, Department of Electrical and Communications Engineering, Espoo 85 s.

Kotamäki, N., Thessler, S., Koskiahio, J., Hannukkala, A.O., Huitu, H., Huttula, T., Havento, J. ja Järvenpää, M. (2009). Wireless in-situ Sensor Network for Agriculture and

Water Monitoring on a River Basin Scale in Southern Finland: Evaluation from a Data User's Perspective, *Sensors* **9**, ss. 2862-2883.

Lawler, D. (2005). Spectrophotometry: Turbidimetry and nephelometry. Kirjassa: P. Worsfold, A. Townshend and C. Poole, ed., *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd ed. [online] Elsevier. Saatavilla: https://www.researchgate.net/publication/244575279_Spectrophotometry_Turbidimetry_and_nephelometry [Luettu 15.9.2017].

Leivuori, M., Näykki, T., Koivikko, R., Björklöf, K., Tervonen, K., Lanteri, S., Väisänen, R. and Ilmakunnas, M. (2015). *Interlaboratory Proficiency Test 02/2015 - a-chlorophyll, colour, conductivity, nutrients, pH and turbidity in natural waters*. Reports of the Finnish Environment Institute 17/2015. [online] Helsinki: Suomen Ympäristökeskus. Saatavilla: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/154492> [Luettu: 13.3.2017], 92 s.

Leslie, H.M. ja McLeod, K.L. (2007). Confronting the challenges of implementing marine ecosystem-based management, *Front. Ecol. Environ.* **5**, ss. 540–548.

Lewis, A. ja Edwards, P. (2016). Validate personal air-pollution sensors, *Nature* **535**, ss. 29–31.

Linjama, J., Puustinen, M., Koskiaho, J., Tattari, S., Kotilainen, H. ja Granlund, K. (2009). Implementation of automatic sensors for continuous monitoring of runoff quantity and quality in small catchments, *Agric. Food Sci.* **18**, ss. 417–427.

Magnusson, B., Näykki, T., Hovind, H. and Krysell, M. (2012). *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories (NT TR 537 - Edition 3.1)*. [online] Oslo: Nordic Innovation. Saatavilla: <http://www.nordtest.info/index.php/technical-reports/item/handbook-for-calculation-of-measurement-uncertainty-in-environmental-laboratories-nt-tr-537-edition-3.html> [Luettu 5.3.2017], 52 s.

Maimon, O. ja Rockach, L. (2005). *Data Mining and Knowledge Discovery Handbook: A Complete Guide for Practitioners and Researchers*, 1. painos, Kluwer Academic Publishers, ss. 117-130 .

McMillan, G.K. (1999). *Process/Industrial Instruments and Controls Handbook*, 5. painos, McGraw-Hill, 1200 s.

Michalak, A.M. (2016). Study role of climate change in extreme threats to water quality, *Nature* **535**, ss. 349–350.

Montgomery, D.C., Peck, E.A., ja Vining G.G. (2012). *Introduction to Linear Regression Analysis*, 5. painos, John Wiley & Sons, ss. 12-52.

Moreno-Salinas, D., Crasta, N., Ribeiro, M., Bayat, B., Pascoal, A.M. ja Aranda, J. (2016). Integrated Motion Planning, Control, and Estimation for Range-Based Marine Vehicle Positioning and Target Localization, *IFAC-PapersOnLine* **49** (23), ss. 34–40.

Münzberg, M., Hass, R., Khanh, N.D.D. ja Reich, O. (2017). Limitations of turbidity process probes and formazine as their calibration standard, *Anal. Bioanal. Chem.* **409**, ss. 719–728.

Mäkelä, M., Soininen, L., Tuomola, S. ja Öistämö, J. (2010). *Tekniikan kaavasto*, 9. painos, Tammertekniikka, Tampere.

Niemi, J. (2009). *Ympäristön seuranta Suomessa 2009-2012*. Suomen ympäristö 11/2009. [online] Helsinki: Suomen ympäristökeskus. Saatavilla: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/37995> [Luettu: 1.3.2017], 155 s.

Nilssen, I., Ødegård, Ø., Sørensen, A., Johnsen, G., Moline, M. ja Berge, J. (2015). Integrated environmental mapping and monitoring, a methodological approach to optimise knowledge gathering and sampling strategy, *Mar. Pollut. Bull.* **96**, ss. 374–383.

Näykki, T., Koponen, S., Väisänen, T., Pyhälähti, T., Toivanen, T. ja Leito, I. (2014). Validation of a new measuring system for water turbidity field measurements, *Accredit. Qual. Assur., Volume* **19**, ss. 175–183.

Näykki, T., Virtanen, A., Kaukonen, L., Magnusson, B., Väisänen, T ja Leito, I. (2015). Application of the Nordtest method for “real-time” uncertainty estimation of on-line field measurement. *Environ. Monit. Assess.* **187**, 630, DOI 10.1007/s10661-015-4856-0.

Näykki, T. and Väisänen, T. (2016). *Laatusuosituksset ympäristöhallinnon vedenlaatu-rekistereihin vietävälle tiedolle. Vesistä tehtävien analyttien määrittäysrajat, mittaus-epävarmuudet sekä säilytysajat ja -tavat. - 2. uudistettu painos*. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 22/2016. [online] Helsinki: Suomen ympäristökeskus. Saatavilla: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/163532> [Luettu: 13.9.2017], 62 s.

Ojanen-Saloranta, M. (2016). *Uncertainty estimation of online measurement and manual sampling in water quality measurements*. VTT TECHNOLOGY 263. [online] Espoo: VTT, pp.1-27. Saatavilla: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2016/T263.pdf> [Luettu: 11 Mar. 2017], 27 s.

Pellerin, B.A., Stauffer, B.A., Young, D.A., Sullivan, D.J., Bricker, S.B., Walbridge, M.R., Clyde Jr, G.A. ja Shaw D.M. (2016). Emerging Tools for Continuous Nutrient Monitoring Networks: Sensors Advancing Science and Water Resources Protection, *J. Am. Water Resour. Assoc.* **JAWRA-15-0091-P**, DOI: 10.1111/1752-1688.12386.

Petersen, W. (2014). FerryBox systems: State-of-the-art in Europe and future development, *J. Marine. Syst.* **140**, ss. 4–12.

Petersen, W., Schroeder, F. ja Bockelmann, F. (2011). FerryBox - Application of continuous water quality observations along transects in the North Sea, *Ocean Dyn.* **61**, ss. 1541–1554.

Petersen, W., Wehde, H., Krasemann, H., Colijn, F., Schroeder, F. (2008). FerryBox and MERIS—assessment of coastal and shelf sea ecosystems by combining in situ and re-motely sensed data, *Estuar. Coast. Shelf. Sci.* **77**, ss. 296–307.

Peterson, D. ja Schneider, C. (2011). Process instrumentation: Get the data, use the data, *Control Eng.* **11/2011**.

Ramebäck, C. (2003). Process Automation Systems - History and Future. *Emerging Technologies and Factory Automation*, Lissabon: IEEE, ss. 3-4.

Ramsey, M.H. ja Ellison S.L.R. (2007). *Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*. [Online] Eurachem. Saatavilla: https://eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/UfS_2007.pdf [Luettu: 24 Mar. 2017].

Rautiainen, M. (2017). ”Vesi on tulevaisuuden öljy” - jopa 10 000 asteeseen kuumentamalla tarkkaillaan vettä reaaliajassa, *Tekniikka ja Talous*. Saatavilla: <http://www.tekniikkatalous.fi/tpaiva/vesi-on-tulevaisuuden-oljy-jopa-10-000-asteeseen-kuumentamalla-tarkkaillaan-vetta-reaaliajassa-6628238> [Luettu: 28.3.2017]

Roman, A.B. ja Arriaga, J.G. (2016). *Building and programming an autonomous robot using Raspberry Pi as a PLC*, Insinöörityö, Automaatiotekniikka, University of Skövde, Skövde, 48 s.

Sadar, M. (2003). *TURBIDITY STANDARDS*, Technical Information Series - Booklet No. 12, HACH, Saatavilla: <https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639984480> [Luettu 15.3.2017], 18 s.

Schlichting, H. ja Gersten, K. (2017). *Boundary-Layer Theory*, Springer-Verlag, Berlin, ss. 416-419.

Sen, S.K. (2014). *Fieldbus and Networking in Process Automation*, CRC Press, ss. 81-91.

Sendra, S., Parra, L., Lloret, J. ja Jiménez, J. (2015). Oceanographic Multisensor Buoy Based on Low Cost Sensors for Posidonia Meadows Monitoring in Mediterranean Sea, *J. Sens.* **2015**, doi: 10.1155/2015/920168.

SFS-EN ISO 10628-1 (2014). *Prosessikaaviot, yleiset ohjeet*, CEN/SS F01 Technical drawings. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry, 20 s.

SFS-ISO 11352 (2013). *Water quality -- Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data*, ISO/TC 147/SC 2 (SFS-julkaisut) Physical,

chemical and biochemical methods. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry, 61 s.

SFS-ISO 14617-6 (2004). *Kaavioissa käytettävät piirrosmerkit. Osa 6: Mittaus- ja ohjaustoiminnot*. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry, 47 s.

Shell, R. ja Hall, E.L. (2000). *Handbook Of Industrial Automation*, CRC Press, 2000, ss. 143-150.

Shelley, W., Lawley, R. ja Robinson, D.A. (2013). Technology: Crowd-sourced soil data for Europe, *Nature* **496**, doi: 10.1038/496300d.

Sigma-Aldrich Finland Oy (2015). *Turbidity 4000 NTU Calibration Standard – Formazin Käyttöturvallisuustiedote*. Saatavilla: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/turb4000?lang=fi®ion=FI> [Luettu 23.3.2017]

Skeffington, R.A., Halliday, S.J., Wadel, A.J., Bowes, M.J. ja Loewenthal, M. (2015). Using high-frequency water quality data to assess sampling strategies for the EU Water Framework Directive, *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **19**, ss. 2491–2504.

Sobolev, V. ja Aumala, O. (1996). Metrological automatic support of measurement results in intelligent measurement systems, *Measurement* **17** (3), ss. 151-159.

Sobolev, V., Sachenko, A., Daponte, P. ja Aumala, O. (2002). Metrological Automatic Support in Intelligent Measurement Systems, *Comp. Stand. Inter.* **24**, ss. 123–131.

Softplc.com (2017). *SoftPLC*. [online] Saatavilla: <http://www.softplc.com/> [Luettu: 22.3.2017].

Sriwongsitanon, N., Surakit, K. ja Thianpopirug, S. (2011). Influence of atmospheric correction and number of sampling points on the accuracy of water clarity assessment using remote sensing application, *J. Hydrol. (Amsterdam, Neth.)* **401** (3–4), ss. 203–220.

Suh, J. and Oh, S. (2017). Efficient environmental monitoring using cost-aware path planning. *13th International Conference on Control, Automation and Systems*. Gwangju: IEEE, ss.1362-1365.

Sui, B., Kim, B., Zhang, Y., Frazer, A. and Belfield K.D. (2013). Highly Selective Fluorescence Turn-On Sensor for Fluoride Detection, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, ss. 2920–2923.

Suomen ympäristökeskus (2017). *SYKE:n kaukokartoitustuotteet*, [online] Saatavilla: www.syke.fi/kaukokartoitus, [Luettu: 16.2.2017].

Tattari, S., Linjama, J. and Koskiahio, J. (2014). *TASO-hankkeen jatkuvatoimisen vedenlaadun seurannan tulosten arviointi*. [online] Helsinki: Suomen ympäristökeskus. Saatavilla: www.syke.fi/taso

tavilla: <http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B69FFCD71-3860-42E1-B4C1-E3E80B7BEDE5%7D/100157> [Luettu: 10.4.2017], 12 s.

Tattari, S., Koskiahho, J. and Tarvainen, M. (2016). *Virtavesien vedenlaadun jatkuvatoiminen mittaaminen : Käytännön opas*. [online] Varsinais-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. Saatavilla: <http://www.doria.fi/handle/10024/120177> [Luettu 28.3.2017], 27 s.

European Commission (2009). *Guidance Document No. 19 GUIDANCE ON SURFACE WATER CHEMICAL MONITORING UNDER THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE*. WFD Guidance Documents. [online] Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. Saatavilla: http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/facts_figures/guidance_docs_en.htm [Luettu: 4.3. 2017], 132 s.

The U.S. Environmental Protection Agency (2002). *Guidance on Environmental Data Verification and Data Validation EPA QA/G-8*. U.S. Environmental Protection Agency Quality System Series. [online] Washington: Office of Environmental Information. Saatavilla: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/g8-final.pdf> [Luettu: 12.3.2017], 96 s.

U.S. Environmental Protection Agency (2014). *Next Generation Compliance: Strategic Plan 2014 – 2017*. [online] Washington: U.S. Environmental Protection Agency. Saatavilla: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-09/documents/next-gen-compliance-strategic-plan-2014-2017.pdf> [Luettu 10.3.2017], 9 s.

Vergassola, M., Villermaux, E. ja Shraiman, B.I. (2007). 'Infotaxis' as a strategy for searching without gradients, *Nature* **445**, ss. 406-409.

Wagner, R. J., Mattraw, H. C., Ritz, G. F., ja Smith, B. A. (2000). *Guidelines and standard procedures for continuous water-quality monitors: Site selection, field operation, calibration, record computation, and reporting*. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 00-4252, Virginia, 96 s.

Worm, B. (2017). Marine conservation: How to heal an ocean, *Nature* **543**, ss. 630–631.

Ympäristöministeriö (2011). *Monitoring Strategy of the State of the Environment (2020)*. YMPÄRISTÖMINISTERIÖN RAPORTTEJA 23 | 2011. [online] Helsinki: Ympäristöministeriö. Saatavilla: <http://www.ym.fi/download/noname/%7B4A092091-75FE-4090-B630-D24631212388%7D/32105> [Luettu 9.3.2017] 78 s.

Xili, W., Li, F. ja Lei, M. (2011). Semi-supervised Support Vector Regression Model for Remote Sensing Water Quality Retrieving, *Chin. Geogra. Sci.* **21**, ss. 57–64.

Ysi.com (2017). *Water Quality Parameters and Measurement Methods*. [online] Saatavilla: <https://www.ysi.com/parameters> [Luettu: 7.3.2017].

2010/868 (2010). *Valtioneuvoston asetus 868/2010*, Asetus vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisista aineista annetun asetuksen muuttamisesta, Ympäristöministeriö.

2000/60/EY (2000). *Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2000/60/EY yhteisön vesipolitiikan puitteista*, Euroopan parlamentti, Euroopan unionin neuvosto.

Liiteluettelo

Liite 1. PI-kaavio ja laitelista

Liite 2. Nordtestin mittausepävarmuusraportit MUKit-ohjelmasta

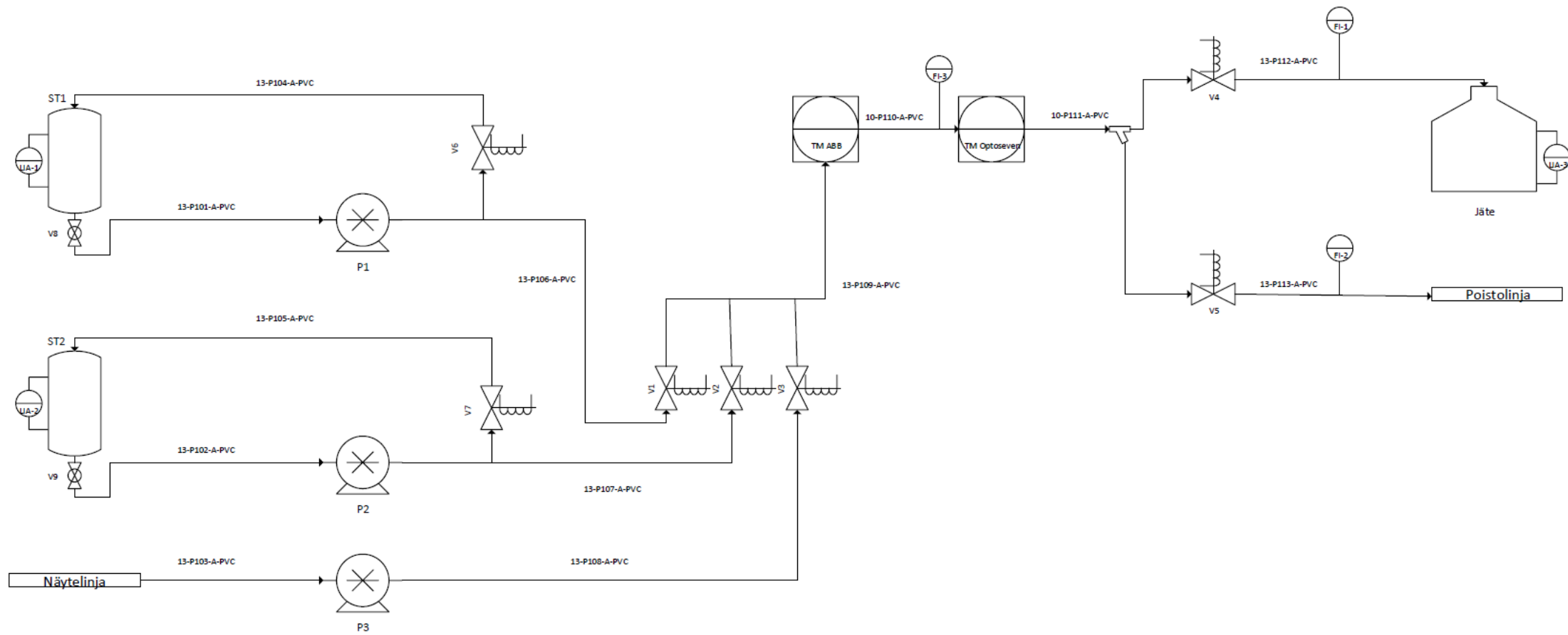
Liite 3. Synteettisen jokiveden valmistus

Liite 4. Validointikokeiden tulosten tilastolliset testit

Liite 5. AutoMUKitin asetukset

Liite 6. Stabiiliuskokeiden tulokset

Liite 1. PI-kaavio ja laitelista



Kuva 1. Rakennetun järjestelmän PI-kaavio

Taulukko 1. Laitelista

Laite	Lyhenne PI-kaaviossa	Laitteen tyyppi/kuvaus	Käyttöjännite	Virrankulutus
Standardisäiliö 1	ST1	30 l säiliö	-	-
Standardisäiliö 2	ST2	30 l säiliö	-	-
Jätesäiliö	Jäte	125 l säiliö	-	-
Pumppu standardille 1	P1	Solinst 410	12 VDC	3-5 A
Pumppu standardille 2	P2	Solinst 410	12 VDC	3-5 A
Pumppu jokivedelle	P3	Solinst 410	12 VDC	3-5 A
Venttiili 1	V1	Danfoss EV220B kanta ja 24 VDC magneettikäämi	24 VDC	~0.7 A
Venttiili 2	V2	Danfoss EV220B kanta ja 24 VDC magneettikäämi	24 VDC	~0.7 A
Venttiili 3	V3	Danfoss EV220B kanta ja 24 VDC magneettikäämi	24 VDC	~0.7 A
Venttiili 4	V4	Danfoss EV220B kanta ja 24 VDC magneettikäämi	24 VDC	~0.7 A
Venttiili 5	V5	Danfoss EV220B kanta ja 24 VDC magneettikäämi	24 VDC	~0.7 A
Venttiili 6	V6	Danfoss EV220B kanta ja 24 VDC magneettikäämi	24 VDC	~0.7 A
Venttiili 7	V7	Danfoss EV220B kanta ja 24 VDC magneettikäämi	24 VDC	~0.7 A
Venttiili 8	V8	Käsi käyttöinen palloventtiili	-	-
Venttiili 9	V9	Käsi käyttöinen palloventtiili	-	-
Sameusmittari ABB	ABB	ABB 4690 500	230 VAC	<6 A
Sameusmittari Optoseven	Optoseven	Optosevenin sameusmittari	230 VAC	
Standardisäiliön 1 pinnankorkeusmittaus	LIA1	DFRobot SEN0204	5 - 24 VDC	5 mA
Standardisäiliön 2 pinnankorkeusmittaus	LIA2	DFRobot SEN0204	5 - 24 VDC	5 mA
Jäteastian pinnankorkeusmittaus	LIA3	12" eTape	Max 10 VDC	-
Jätelinjan virtausmittaus	FI1	Adafruit 833	5-18 VDC	15 mA
Poistolinjan virtausmittaus	FI2	Adafruit 833	5-18 VDC	15 mA
Ultraäänivirtausmittari	FI3	Cynergy3 UF08B100	8-24 VDC	<15 mA
Ohjaustietokone	-	Raspberry Pi 3 Model B	5.1 VDC	2.5 A
I/O moduuli	-	Arduino Mega	6-20 VDC	max 1 A
Relekortti (x2)	-	8x Sangle SRD-05VDC-SL-C / kortti	5 VDC (ohjaus)	-
4 G modeemi	-	ZTE MF823	5 VDC	max 500 mA
Virtalähde	-	XP Power DNR480PS24-I	230 VAC	-
24/12 V muuntaja	-	Biltema Art. 38-123	24 VDC	-
Virtalähteen suojakotelo	-	IP66/67	-	-
Automaation suojakotelo	-	IP55	-	-

Liite 2. Nordtestin mittaausepävarmuusraportit MUKit-ohjelmasta

Step	Action	Turbidity ABB	8.8.2017																																								
1	Specify Measurand	Analyte measured: Turbidity Concentration range: 0 - 5 FNU Matrix: Natural water																																									
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Period of measurements: 10.7.2017 - 14.7.2017 Number of control samples: 23 Average concentration: 5,123043 FNU Standard deviation, S_{Rw} : 0,29 FNU B: Routine replicate samples : Period of measurements: 3.7.2017 - 20.7.2017 Number of routine replicate samples: 108 Number of parallel measurements: 3 Concentration range: 1,146667 - 6,316667 FNU Standard deviation estimate from range, S_r : 0,16 FNU $u(R_w) = \sqrt{S_{Rw}^2 + S_r^2} = 0,33 \text{ FNU}$																																									
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 3 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>5 FNU</td><td>1 FNU</td><td>2 FNU</td></tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,06 FNU</td><td>0,01 FNU</td><td>0,03 FNU</td></tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td><td>5,123043 FNU</td><td>1,496579 FNU</td><td>2,661111 FNU</td></tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td><td>0,29 FNU</td><td>0,12 FNU</td><td>0,14 FNU</td></tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td><td>23</td><td>19</td><td>9</td></tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}}, 100\%$</td><td>0,12 FNU</td><td>0,50 FNU</td><td>0,66 FNU</td></tr> <tr> <td>Period of measurements</td><td>10.7.2017 - 14.7.2017</td><td>3.7.2017 - 7.7.2017</td><td>20.7.2017 - 21.7.2017</td></tr> <tr> <td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 0,03 \text{ FNU}$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0,48 \text{ FNU}$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 0,48 \text{ FNU}$		i	1	2	3	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	5 FNU	1 FNU	2 FNU	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,06 FNU	0,01 FNU	0,03 FNU	Measured concentration, c_i	5,123043 FNU	1,496579 FNU	2,661111 FNU	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,29 FNU	0,12 FNU	0,14 FNU	Number of Measurements, n_i	23	19	9	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}}, 100\%$	0,12 FNU	0,50 FNU	0,66 FNU	Period of measurements	10.7.2017 - 14.7.2017	3.7.2017 - 7.7.2017	20.7.2017 - 21.7.2017	Matrix				Additional information			
i	1	2	3																																								
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	5 FNU	1 FNU	2 FNU																																								
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,06 FNU	0,01 FNU	0,03 FNU																																								
Measured concentration, c_i	5,123043 FNU	1,496579 FNU	2,661111 FNU																																								
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,29 FNU	0,12 FNU	0,14 FNU																																								
Number of Measurements, n_i	23	19	9																																								
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}}, 100\%$	0,12 FNU	0,50 FNU	0,66 FNU																																								
Period of measurements	10.7.2017 - 14.7.2017	3.7.2017 - 7.7.2017	20.7.2017 - 21.7.2017																																								
Matrix																																											
Additional information																																											
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,33 \text{ FNU}$ $u(bias) = 0,48 \text{ FNU}$																																									
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0,58 \text{ FNU}$																																									
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 1,17 \text{ FNU}$																																									

Step	Action	Turbidity ABB	8.8.2017																																								
1	Specify Measurand	Analyte measured: Turbidity Concentration range: 5 - 40 FNU Matrix: Natural water																																									
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Period of measurements: 12.7.2017 - 21.7.2017 Number of control samples: 24 Average concentration: 37,355833 FNU Standard deviation, s_{Rw} : 6,26 % B: Routine replicate samples : Period of measurements: 7.7.2017 - 14.7.2017 Number of routine replicate samples: 128 Number of parallel measurements: 3 Concentration range: 7,753333 - 39,920000 FNU Standard deviation estimate from range, s_r : 3,49 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 7,17 \%$																																									
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 3 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>40 FNU</td><td>20 FNU</td><td>10 FNU</td></tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>1,25 %</td><td>1,25 %</td><td>1,25 %</td></tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td><td>37,355833 FNU</td><td>18,154483 FNU</td><td>8,672353 FNU</td></tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>6,26 %</td><td>11,98 %</td><td>5,76 %</td></tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td><td>24</td><td>29</td><td>17</td></tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>-6,61 %</td><td>-9,23 %</td><td>-13,28 %</td></tr> <tr> <td>Period of measurements</td><td>12.7.2017 - 21.7.2017</td><td>6.7.2017 - 20.7.2017</td><td>3.7.2017 - 5.7.2017</td></tr> <tr> <td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref\ i})}{N} = 1,25 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 10,08 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 10,16 \%$		i	1	2	3	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	40 FNU	20 FNU	10 FNU	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	1,25 %	1,25 %	1,25 %	Measured concentration, c_i	37,355833 FNU	18,154483 FNU	8,672353 FNU	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	6,26 %	11,98 %	5,76 %	Number of Measurements, n_i	24	29	17	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-6,61 %	-9,23 %	-13,28 %	Period of measurements	12.7.2017 - 21.7.2017	6.7.2017 - 20.7.2017	3.7.2017 - 5.7.2017	Matrix				Additional information			
i	1	2	3																																								
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	40 FNU	20 FNU	10 FNU																																								
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	1,25 %	1,25 %	1,25 %																																								
Measured concentration, c_i	37,355833 FNU	18,154483 FNU	8,672353 FNU																																								
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	6,26 %	11,98 %	5,76 %																																								
Number of Measurements, n_i	24	29	17																																								
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	-6,61 %	-9,23 %	-13,28 %																																								
Period of measurements	12.7.2017 - 21.7.2017	6.7.2017 - 20.7.2017	3.7.2017 - 5.7.2017																																								
Matrix																																											
Additional information																																											
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 7,17 \%$ $u(bias) = 10,16 \%$																																									
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} = 12,43 \%$																																									
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 24,9 \%$																																									

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Turbidity Optoseven	11.8.2017																																								
1	Specify Measurand	Analyte measured: Turbidity Concentration range: 0 - 5 FNU Matrix: Natural water																																									
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Period of measurements: 10.7.2017 - 14.7.2017 Number of control samples: 23 Average concentration: 4,721896 FNU Standard deviation, S_{RW} : 0,69 FNU B: Routine replicate samples : Period of measurements: 3.7.2017 - 21.7.2017 Number of routine replicate samples: 108 Number of parallel measurements: 3 Concentration range: 0,277406 - 6,629971 FNU Standard deviation estimate from range, S_p : 0,11 FNU $u(R_w) = \sqrt{S_{RW}^2 + S_p^2} = 0,70 \text{ FNU}$																																									
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 3 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref,i}$</td><td>5 FNU</td><td>1 FNU</td><td>2 FNU</td></tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$</td><td>0,06 FNU</td><td>0,01 FNU</td><td>0,03 FNU</td></tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td><td>4,721896 FNU</td><td>1,268452 FNU</td><td>2,738226 FNU</td></tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, S_{bias}</td><td>0,69 FNU</td><td>0,42 FNU</td><td>0,38 FNU</td></tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td><td>23</td><td>19</td><td>9</td></tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td><td>-0,28 FNU</td><td>0,27 FNU</td><td>0,74 FNU</td></tr> <tr> <td>Period of measurements</td><td>10.7.2017 - 14.7.2017</td><td>3.7.2017 - 7.7.2017</td><td>20.7.2017 - 21.7.2017</td></tr> <tr> <td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>Additional information</td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref,i})}{N} = 0,03 \text{ FNU}$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 0,48 \text{ FNU}$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 0,48 \text{ FNU}$		i	1	2	3	Certified concentration, $c_{ref,i}$	5 FNU	1 FNU	2 FNU	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,06 FNU	0,01 FNU	0,03 FNU	Measured concentration, c_i	4,721896 FNU	1,268452 FNU	2,738226 FNU	Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,69 FNU	0,42 FNU	0,38 FNU	Number of Measurements, n_i	23	19	9	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-0,28 FNU	0,27 FNU	0,74 FNU	Period of measurements	10.7.2017 - 14.7.2017	3.7.2017 - 7.7.2017	20.7.2017 - 21.7.2017	Matrix				Additional information			
i	1	2	3																																								
Certified concentration, $c_{ref,i}$	5 FNU	1 FNU	2 FNU																																								
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	0,06 FNU	0,01 FNU	0,03 FNU																																								
Measured concentration, c_i	4,721896 FNU	1,268452 FNU	2,738226 FNU																																								
Standard deviation of measured concentration, S_{bias}	0,69 FNU	0,42 FNU	0,38 FNU																																								
Number of Measurements, n_i	23	19	9																																								
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-0,28 FNU	0,27 FNU	0,74 FNU																																								
Period of measurements	10.7.2017 - 14.7.2017	3.7.2017 - 7.7.2017	20.7.2017 - 21.7.2017																																								
Matrix																																											
Additional information																																											
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,70 \text{ FNU}$ $u(bias) = 0,48 \text{ FNU}$																																									
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0,85 \text{ FNU}$																																									
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 1,71 \text{ FNU}$																																									

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Turbidity Optoseven	11.8.2017																																								
1	Specify Measurand	Analyte measured: Turbidity Concentration range: 5 - 40 FNU Matrix: Natural water																																									
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Period of measurements: 12.7.2017 - 21.7.2017 Number of control samples: 24 Average concentration: 35,588653 FNU Standard deviation, s_{Rw} : 6,94 % B: Routine replicate samples : Period of measurements: 3.7.2017 - 21.7.2017 Number of routine replicate samples: 128 Number of parallel measurements: 3 Concentration range: 7,328114 - 39,060297 FNU Standard deviation estimate from range, s_r : 0,60 % $u(R_w) = \sqrt{s_{Rw}^2 + s_r^2} = 6,96 \%$																																									
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 3 <table border="1"> <thead> <tr> <th>i</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Certified concentration, $c_{ref,i}$</td><td>40 FNU</td><td>20 FNU</td><td>10 FNU</td></tr> <tr> <td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$</td><td>1,25 %</td><td>1,25 %</td><td>1,25 %</td></tr> <tr> <td>Measured concentration, c_i</td><td>35,588653 FNU</td><td>17,643958 FNU</td><td>8,125633 FNU</td></tr> <tr> <td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>6,94 %</td><td>13,05 %</td><td>7,61 %</td></tr> <tr> <td>Number of Measurements, n_i</td><td>24</td><td>29</td><td>17</td></tr> <tr> <td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$</td><td>-11,03 %</td><td>-11,78 %</td><td>-18,74 %</td></tr> <tr> <td>Period of measurements</td><td>21.7.2017 - 12.7.2017</td><td>6.7.2017 - 20.7.2017</td><td>3.7.2017 - 5.7.2017</td></tr> <tr> <td>Matrix</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>Additional Information</td><td></td><td></td><td></td></tr> </tbody> </table> $u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref,i})}{N} = 1,25 \%$ $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 14,28 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 14,33 \%$		i	1	2	3	Certified concentration, $c_{ref,i}$	40 FNU	20 FNU	10 FNU	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	1,25 %	1,25 %	1,25 %	Measured concentration, c_i	35,588653 FNU	17,643958 FNU	8,125633 FNU	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	6,94 %	13,05 %	7,61 %	Number of Measurements, n_i	24	29	17	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-11,03 %	-11,78 %	-18,74 %	Period of measurements	21.7.2017 - 12.7.2017	6.7.2017 - 20.7.2017	3.7.2017 - 5.7.2017	Matrix				Additional Information			
i	1	2	3																																								
Certified concentration, $c_{ref,i}$	40 FNU	20 FNU	10 FNU																																								
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref,i})$	1,25 %	1,25 %	1,25 %																																								
Measured concentration, c_i	35,588653 FNU	17,643958 FNU	8,125633 FNU																																								
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	6,94 %	13,05 %	7,61 %																																								
Number of Measurements, n_i	24	29	17																																								
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref,i}}{c_{ref,i}} \cdot 100\%$	-11,03 %	-11,78 %	-18,74 %																																								
Period of measurements	21.7.2017 - 12.7.2017	6.7.2017 - 20.7.2017	3.7.2017 - 5.7.2017																																								
Matrix																																											
Additional Information																																											
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 6,96 \%$ $u(bias) = 14,33 \%$																																									
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 15,94 \%$																																									
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 31,88 \%$																																									

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

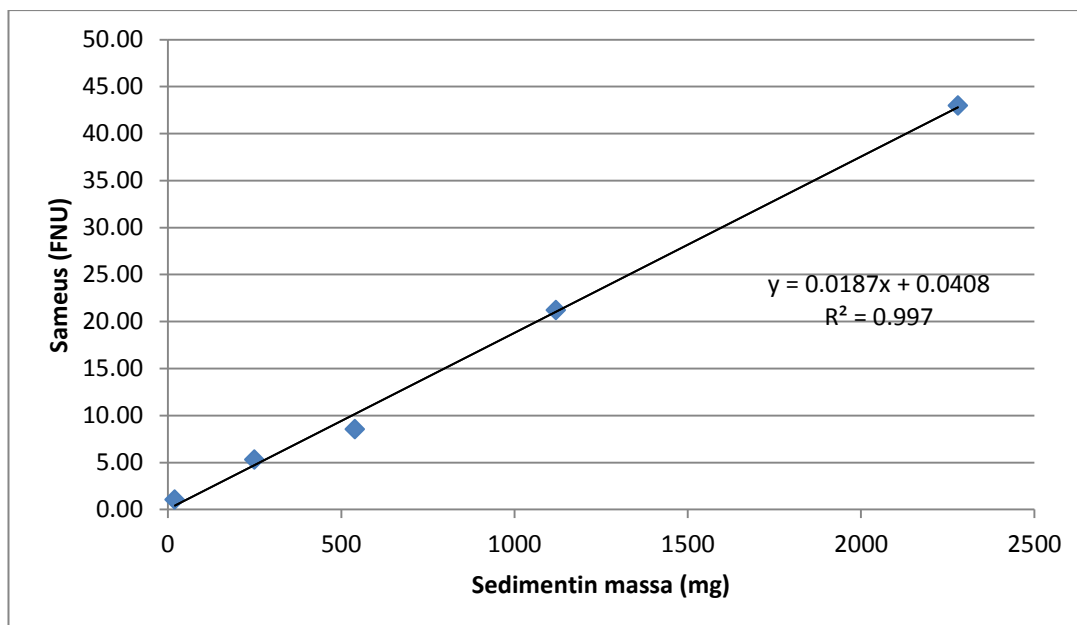
Step	Action	Turbidity measurement of synthetic and actual river water samples using HACH 2100AN turbidimeter	21.8.2017																				
1	Specify Measurand	Analyte measured: Turbidity Concentration range: 0 - 5 FNU Matrix: synthetic river water Analysis method: HACH 2100AN turbidimeter based on ISO 7027 method																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Number of control samples: 41 Average concentration: 0,084878 FNU Standard deviation, s_{RW} : 0,00 FNU B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 23 Number of parallell measurements: 3 Concentration range: 1,43 - 5,333333 FNU Standard deviation estimate from range, s_r : 0,03 FNU $u(R_w) = \sqrt{s_{RW}^2 + s_r^2} = 0,03 \text{ FNU}$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1 <table><tr><td>i</td><td>1</td></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref\ i}$</td><td>0,04 FNU</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$</td><td>0,02 FNU</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>0,084878 FNU</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,00 FNU</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>41</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$</td><td>0,04 FNU</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>-</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td></tr></table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref\ 1})^2} = 0,05 \text{ FNU}$	i	1	Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,04 FNU	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,02 FNU	Measured concentration, c_i	0,084878 FNU	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 FNU	Number of Measurements, n_i	41	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,04 FNU	Period of measurements	-	Matrix		Additional information		
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref\ i}$	0,04 FNU																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref\ i})$	0,02 FNU																						
Measured concentration, c_i	0,084878 FNU																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,00 FNU																						
Number of Measurements, n_i	41																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref\ i}}{c_{ref\ i}} \cdot 100\%$	0,04 FNU																						
Period of measurements	-																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,03 \text{ FNU}$ $u(bias) = 0,05 \text{ FNU}$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 0,06 \text{ FNU}$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 0,12 \text{ FNU}$																					

MEASUREMENT UNCERTAINTY ESTIMATION

Step	Action	Turbidity measurement of synthetic and actual river water samples using HACH 2100AN turbidimeter	21.8.2017																				
1	Specify Measurand	Analyte measured: Turbidity Concentration range: 5 - 40 FNU Matrix: synthetic river water Analysis method: HACH 2100AN turbidimeter based on ISO 7027 method																					
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ A: Control sample B: Possible steps not covered by control sample	A: Control samples: Number of control samples: 41 Average concentration: 21,178049 FNU Standard deviation, s_{RW} : 0,40 % B: Routine replicate samples : Number of routine replicate samples: 33 Number of parallell measurements: 3 Concentration range: 7,703333 - 38,733333 FNU Standard deviation estimate from range, s_r : 0,89 % $u(R_w) = \sqrt{s_{RW}^2 + s_r^2} = 0,98 \%$																					
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from certified reference material: Different certified reference materials count, N : 1 <table><tr><td>i</td><td>1</td></tr><tr><td>Certified concentration, $c_{ref i}$</td><td>20,4 FNU</td></tr><tr><td>Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$</td><td>2,00 %</td></tr><tr><td>Measured concentration, c_i</td><td>21,178049 FNU</td></tr><tr><td>Standard deviation of measured concentration, s_{bias}</td><td>0,40 %</td></tr><tr><td>Number of Measurements, n_i</td><td>41</td></tr><tr><td>$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$</td><td>3,81 %</td></tr><tr><td>Period of measurements</td><td>-</td></tr><tr><td>Matrix</td><td></td></tr><tr><td>Additional information</td><td></td></tr></table> $u(bias) = \sqrt{bias_1^2 + \left(\frac{s_{bias_1}}{\sqrt{n_1}}\right)^2 + u(c_{ref 1})^2} = 4,31 \%$	i	1	Certified concentration, $c_{ref i}$	20,4 FNU	Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	2,00 %	Measured concentration, c_i	21,178049 FNU	Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,40 %	Number of Measurements, n_i	41	$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	3,81 %	Period of measurements	-	Matrix		Additional information		
i	1																						
Certified concentration, $c_{ref i}$	20,4 FNU																						
Standard uncertainty of certified concentration, $u(c_{ref i})$	2,00 %																						
Measured concentration, c_i	21,178049 FNU																						
Standard deviation of measured concentration, s_{bias}	0,40 %																						
Number of Measurements, n_i	41																						
$bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	3,81 %																						
Period of measurements	-																						
Matrix																							
Additional information																							
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 0,98 \%$ $u(bias) = 4,31 \%$																					
5	Calculate combined standard uncertainty, u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 4,42 \%$																					
6	Calculate expanded uncertainty, U	$U = 2 \cdot u_c = 8,84 \%$																					

Liite 3. Synteettisen jokiveden valmistus

Synteettisen jokiveden valmistukseen käytettiin Vantaanjoen Myllymäeltä haettua pohjasedimenttiä ja vesijohtovettä. 10 litran astiassa valmistettiin 5 liuosta eri sedimenttimäärillä ja muodostettiin kuvan 1. korrelaatio sedimentin massan ja sameuden välille.



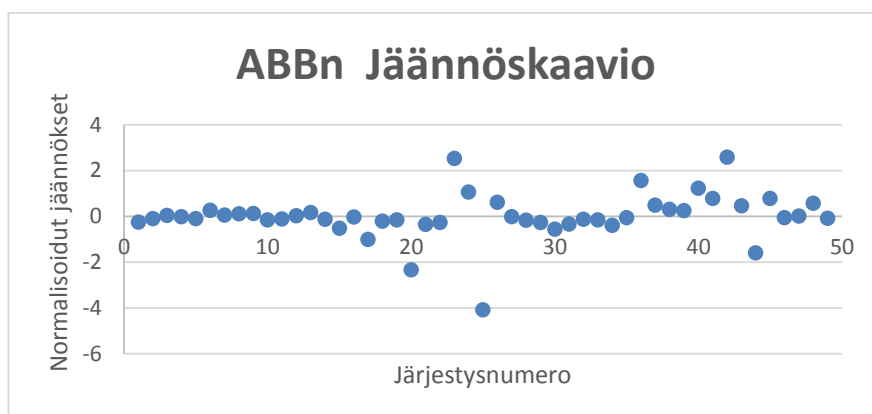
Kuva 1. Lisätyn sedimentin massan ja sameuden välinen korrelaatio.

Korrelaation avulla laskettiin tarvittavat sedimentin lisäykset 500 litran eriin synteettistä jokivettä halutun sameuden mukaan. Sedimentti sekoitettiin ensin 10 litran kanisterissa muutamaan litraan vettä, jonka jälkeen suspensio lisättiin 1 m³ säiliöön.

Liite 4. Validointikokeiden tulosten tilastolliset testit

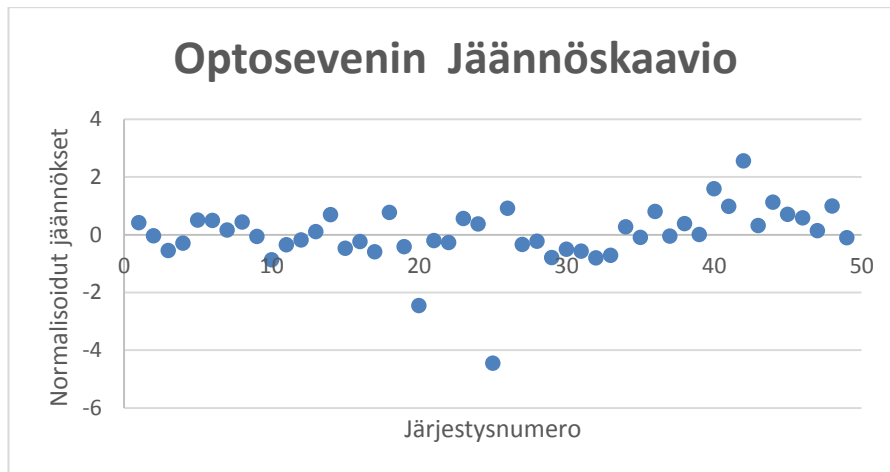
ABBn mittalaitteen ja laboratoriotulosten regressioanalyysin tulokset

YHTEENVETO TULOSTUS								
<i>Regressiotunnusluvut</i>								
Kerroin R	0.9947509							
Korrelaatiokerroin	0.9895293							
Tarkistettu korrelaatiokerroin	0.9893065							
Keskivirhe	1.3419092							
Havainnot	49							
ANOVA								
	<i>va</i>	<i>NS</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>F:n tarkkuus</i>			
Regressio	1	7998.2557	7998.255664	4441.7	3.4296E-48			
Jäännös	47	84.633859	1.800720408					
Yhteensä	48	8082.8895						
	<i>Kertoimet</i>	<i>Keskivirhe</i>	<i>t Tunnusluvut</i>	<i>P-arvo</i>	<i>Alin 95%</i>	<i>Ylin 95%</i>	<i>Alin 95.0%</i>	<i>Ylin 95.0%</i>
Leikkauspiste	0.1917538	0.2738741	0.700153031	0.48728	-0.35920984	0.742717	-0.3592098	0.742717
Kulmakerroin	1.0336064	0.0155089	66.64606277	3.4E-48	1.00240651	1.064806	1.0024065	1.064806



Optosevenin mittalaitteen ja laboratoriotulosten regressioanalyysin tulokset

YHTEENVETO TULOSTUS								
<i>Regressiotunnusluvut</i>								
Kerroin R	0.9949566							
Korrelaatiokerroin	0.9899386							
Tarkistettu korrelaatiokerroin	0.9897245							
Keskivirhe	1.2597296							
Havainnot	49							
ANOVA								
	<i>va</i>	<i>NS</i>	<i>KN</i>	<i>F</i>	<i>F:n tarkkuus</i>			
Regressio	1	7338.3989	7338.398947	4624.31	1.3433E-48			
Jäännös	47	74.585177	1.586918657					
Yhteensä	48	7412.9841						
	<i>Kertoimet</i>	<i>Keskivirhe</i>	<i>t Tunnusluvut</i>	<i>P-arvo</i>	<i>Alin 95%</i>	<i>Ylin 95%</i>	<i>Alin 95.0%</i>	<i>Ylin 95.0%</i>
Leikkauspiste	0.1269783	0.2571018	0.493883455	0.62369	-0.39024382	0.6442	-0.3902438	0.6442
LAB	0.9900524	0.0145591	68.00225681	1.3E-48	0.96076328	1.019342	0.9607633	1.019342



t -testien tulokset

Parittainen kahden otoksen t -testi keskiarvoille		
	ABB	LAB
Keskiarvo	13.22742857	12.61183673
Varianssi	168.3935317	155.9709403
Havainnot	49	49
Pearsonin korrelaatio	0.994750852	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	48	
t Tunnusluvut	3.094297005	
$P(T \leq t)$ yksisuuntainen	0.001643188	
t -kriittinen yksisuuntainen	1.677224196	
$P(T \leq t)$ kaksisuuntainen	0.003286377	
t -kriittinen kaksisuuntainen	2.010634758	

Parittainen kahden otoksen t -testi keskiarvoille		
	Optoseven	LAB
Keskiarvo	12.61335798	12.61183673
Varianssi	154.4371693	155.9709403
Havainnot	49	49
Pearsonin korrelaatio	0.99495657	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	48	
t Tunnusluvut	0.008500498	
$P(T \leq t)$ yksisuuntainen	0.496626449	
t -kriittinen yksisuuntainen	1.677224196	
$P(T \leq t)$ kaksisuuntainen	0.993252898	
t -kriittinen kaksisuuntainen	2.010634758	

Regressioanalyysin perusteella laboratoriotuloksiksi muutettujen mittaustulosten t -testien tulokset

Parittainen kahden otoksen t -testi keskiarvoille		
	LAB	ABB calib
Keskiarvo	12.61183673	12.01626007
Varianssi	155.9709403	145.993438
Havainnot	49	49
Pearsonin korrelaatio	1	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	48	
t Tunnusluvut	10.26709168	
$P(T \leq t)$ yksisuuntainen	5.30548E-14	
t -kriittinen yksisuuntainen	1.677224196	
$P(T \leq t)$ kaksisuuntainen	1.0611E-13	
t -kriittinen kaksisuuntainen	2.010634758	

Parittainen kahden otoksen t -testi keskiarvoille		
	LAB	opto calib
Keskiarvo	12.61183673	12.61183673
Varianssi	155.9709403	157.5561798
Havainnot	49	49
Pearsonin korrelaatio	0.99495657	
Arvioitu keskiarvojen ero	0	
va	48	
t Tunnusluvut	-2.70078E-14	
$P(T \leq t)$ yksisuuntainen	0.5	
t -kriittinen yksisuuntainen	1.677224196	
$P(T \leq t)$ kaksisuuntainen	1	
t -kriittinen kaksisuuntainen	2.010634758	

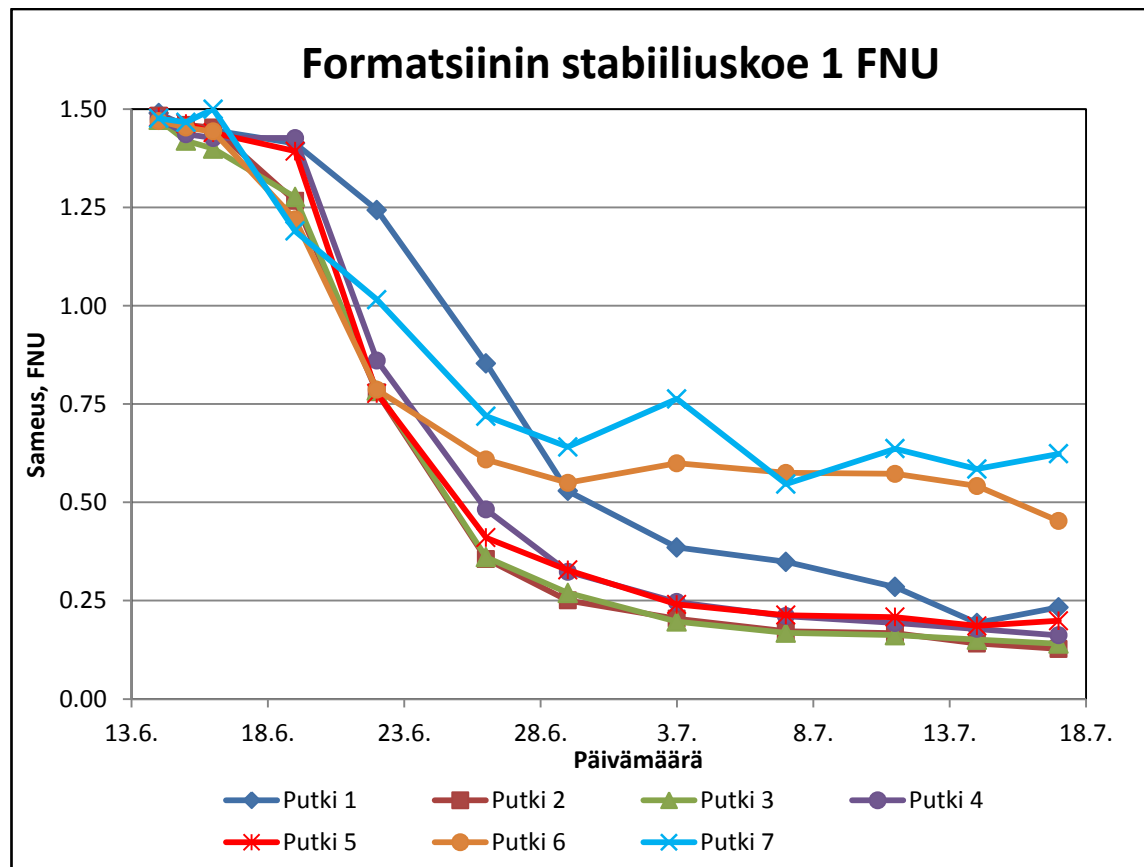
Liite 5. AutoMUKitin asetukset

Alla on esitetty AutoMUKitille syötetyt asetukset JSON-muodossa:

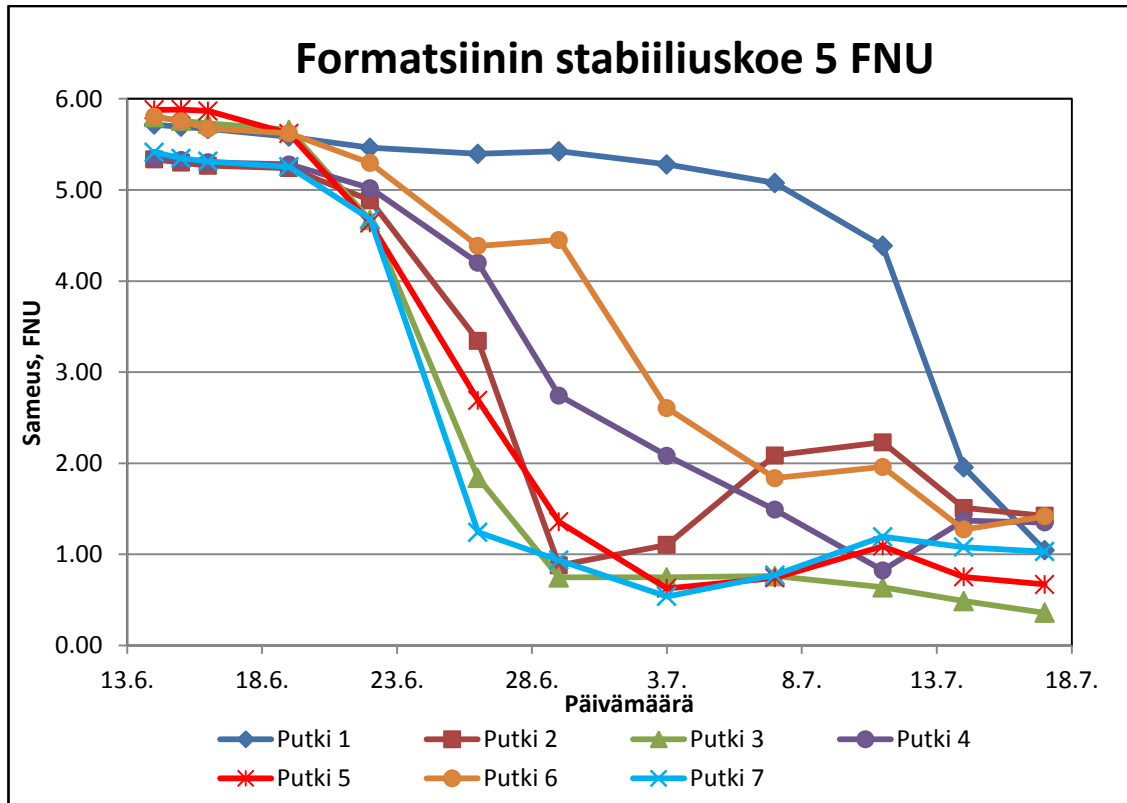
```
[{ "coveragefactor":2,
  "mintimespandaystoincludecontrolsamples":0.5,
  "minconc":0,
  "mintimespandaystoincludeferencesamples":0.5,
  "earliestdatetoevaluate":"2009-01-01T00:00:00.000+02:00",
  "concrangeid":"A",
  "type":"concrangesettings",
  "daystogotofuturefromevalstarttoqueryrepl":7,
  "minamountofcontrolsamplesallowed":1,
  "certrefstdunc":0.025,
  "minamountofreplicatesamplesallowed":1,
  "daystogotofuturefromevalstarttoqueryref":7,
  "daystoputonemeasuncvaluefor":7,
  "maxconc":5,
  "daystoquerycontrolsamples":7,
  "daystoqueryferencesamples":7,
  "certrefvalue":2,
  "daystogotofuturefromevalstarttoqueryctrl":7,
  "mintimespandaystoincludereplicatesamples":0.5,
  "muispercentage":false,
  "minamountofferencesamplesallowed":1,
  "daystoqueryreplicatesamples":7,
  "limitqueriesstartdate":"2009-01-01T00:00:00.000+02:00"
},
{ "coveragefactor":2,
  "mintimespandaystoincludecontrolsamples":0.5,
  "minconc":5,
  "mintimespandaystoincludeferencesamples":0.5,
  "earliestdatetoevaluate":"2009-01-01T00:00:00.000+02:00",
  "concrangeid":"B",
  "type":"concrangesettings",
  "daystogotofuturefromevalstarttoqueryrepl":7,
  "minamountofcontrolsamplesallowed":1,
  "certrefstdunc":1.25,
  "minamountofreplicatesamplesallowed":1,
  "daystogotofuturefromevalstarttoqueryref":7,
  "daystoputonemeasuncvaluefor":7,
  "maxconc":40,
  "daystoquerycontrolsamples":7,
  "daystoqueryferencesamples":7,
  "certrefvalue":20,
  "daystogotofuturefromevalstarttoqueryctrl":7,
  "mintimespandaystoincludereplicatesamples":0.5,
  "muispercentage":true,
  "minamountofferencesamplesallowed":1,
  "daystoqueryreplicatesamples":7,
  "limitqueriesstartdate":"2009-01-01T00:00:00.000+02:00"
}]
```

Liite 6. Stabiiliuskokeiden tulokset

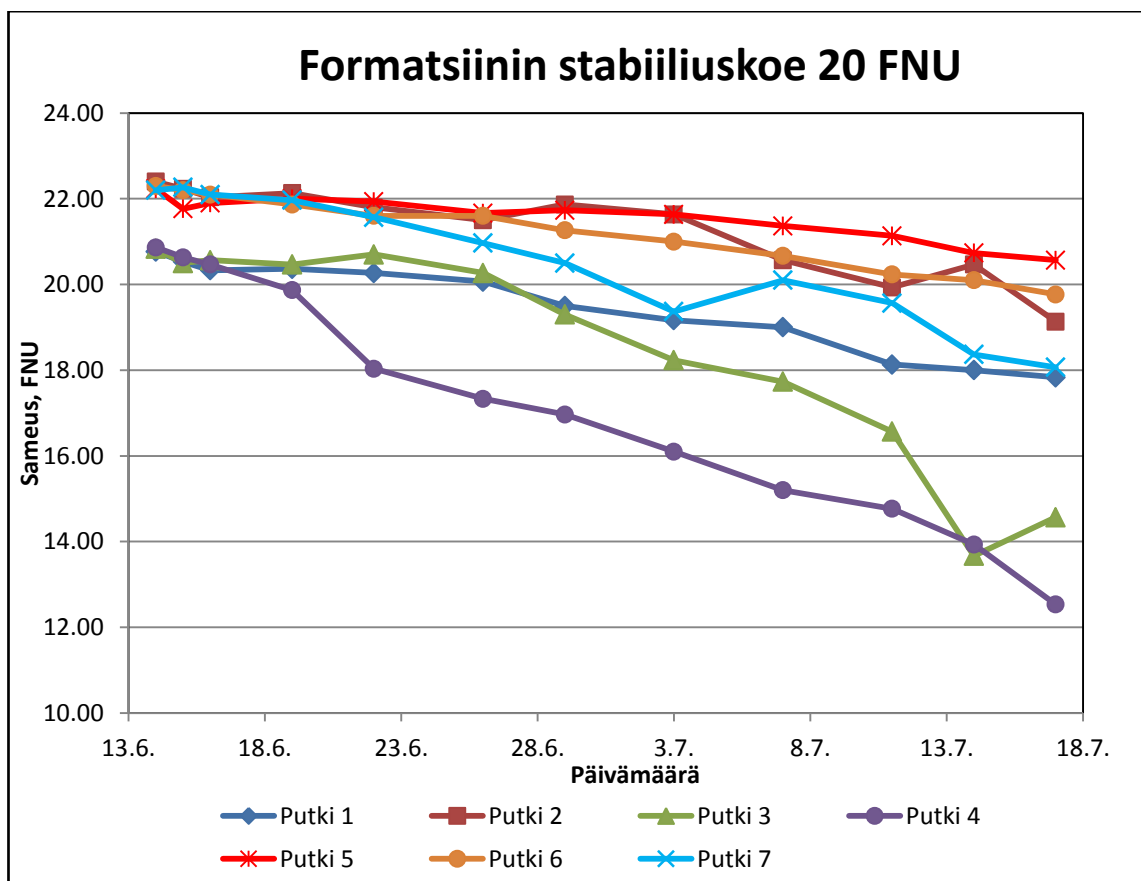
Stabiiliuskokeiden tulokset on esitetty alla kuvissa 1-3. Kuvien tulokset ovat 3 rinnakkaismittauksen keskiarvoja.



Kuva 1. 1 FNU stabiiliuskokeen kuvaaja.



Kuva 2. 5 FNU stabiiliuskokeen kuvaaja.



Kuva 3. 20 FNU stabiiliuskokeen kuvaaja.